



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Emprego de agente redutor no processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de titânio sobre aço carbono e aço galvanizado.

Julia Lucía Bentancurt Saldanha
Orientadora: Prof. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, julho de 2022.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção de título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi - PPGE3M - UFRGS

Dr^a. Josiane Soares Costa - Sourtec

Dr. Henrique Piaggio - LAMEF

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Sem dúvida meu agradecimento principal é à professora Jane Zoppas, quem me orientou não somente neste trabalho de Mestrado, mas também no meu trabalho de conclusão de curso e por quem tenho um carinho enorme.

Aos meus colegas de laboratório, que ao longo desta caminhada se tornaram não somente simples companheiros de trabalho, mas principalmente amigos. Agradeço por essa amizade que além de me proporcionar momentos agradáveis, engraçados e inesquecíveis, ficará pro resto da vida.

Agradeço aos meus pais e meu irmão, pelo apoio incondicional e pelo enorme incentivo em todas as minhas decisões. Agradeço também aos meus amigos pela compreensão e incentivo em momentos difíceis e ausentes.

À minha esposa que além de me ajudar e me apoiar, sempre esteve de braços abertos e pronta pra enfrentar o que viesse pela frente.

No entanto, registro meu especial agradecimento à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por abrir as portas para que eu pudesse tornar realidade este sonho.

“Confía en el tiempo, que suele dar dulces salidas
a muchas amargas dificultades.”

Miquel de Cervantes Saavedra

RESUMO

Com a crescente solicitação por tecnologias limpas, novos revestimentos de conversão vêm sendo estudados e analisados como uma nova alternativa para processos convencionais que possuem problemas ambientais. Dentre estas opções podemos citar os revestimentos nanocerâmicos, utilizados com o intuito de aumentar a resistência à corrosão de superfícies metálicas, substituindo então a utilização do cromo hexavalente empregado no processo de cromatização. Este revestimento nanocerâmico pode ser obtido pela imersão de peças metálicas em soluções contendo cério, titânio, zircônio entre outros. O presente trabalho realizou um estudo sobre a resistência à corrosão de camadas convertidas à base de ácido hexaflurotitânio sobre aço galvanizado e aço carbono, empregando dois agentes redutores na solução de conversão: ácido ascórbico e ácido cítrico. Dois parâmetros foram variados e analisados nestes ácidos redutores, o pH quando colocados na solução de conversão e a concentração empregada. O comportamento eletroquímico em meio de NaCl (0,1 M) foi investigado utilizando a análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e o Potencial de Circuito Aberto (OCP), dirigindo o estudo à proteção contra corrosão nos revestimentos nanocerâmicos. Também foi empregado o ensaio acelerado de câmara úmida para avaliação dos revestimentos produzidos. Um programa experimental estatístico foi utilizado para obter os parâmetros ótimos. Os parâmetros utilizados para este trabalho têm como base um trabalho realizado anteriormente pela autora, onde foram obtidos valores ótimos de variáveis da solução de conversão para a aplicação de um revestimento nanocerâmico a base de titânio sobre um substrato de aço galvanizado. Os resultados permitiram observar uma melhora quando o ácido ascórbico é utilizado como redutor no revestimento sobre substrato de aço galvanizado. E uma melhora um pouco menos significativa é observada com o ácido cítrico empregado no revestimento sobre o substrato de aço carbono. Sobre o substrato de aço galvanizado os resultados foram mais contundentes por ter tido uma análise mais completa, e evidenciou-se melhores propriedades anticorrosivas inicialmente, com o uso dos redutores, logo com o decorrer do tempo as propriedades tendem a reduzir.

ABSTRACT

Concerning the growing demand for clean technologies, new conversion coatings have been studied and analyzed as a new alternative to conventional processes that have environmental problems. Among these options -is possible to mention the nanoceramic coatings, used to increase the corrosion resistance of metallic surfaces, replacing the use of hexavalent chromium used in the chromatinization. This nanoceramic coating -is obtained by immersing metallic parts in solutions containing cerium, titanium, zirconium, among others. The present work carried out a study on corrosion resistance of hexafluorotitanium acid-based converted layers on galvanized steel and carbon steel, employing two reducing agents in the conversion solution: ascorbic acid and citric acid. Two parameters were varied and analyzed in these reducing acids, the pH when placed in the conversion solution and the concentration used. The electrochemical behavior in NaCl (0.1M) medium was investigated using -Electrochemical -Impedance Spectroscopy (EIS) and open circuit potential (OCP) analysis, directing the study to corrosion protection in nanoceramic coatings. The Humidity Chamber test was also used to evaluate the coatings. A statistical experimental program was used to obtain the optimal parameters. The parameters used for this study is based on a previous work (7), where optimal values of conversion solution variables were obtained using a titanium-based nanoceramic coating on galvanized steel substrates. The results indicates an improvement when ascorbic acid is used as a reduced agent in the coating on galvanized steel substrate. And a slightly less significant improvement was observed when citric acid was used in the coating on the carbon steel substrates. On galvanized steel substrates, the results were more compelling since it had more complete analysis. Better anticorrosive properties were initially evidenced, with the use of reducers, and as a function of time the properties were reduced.

Trabalhos Publicados

Congresso

Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimento nanocerâmico à base de titânio sobre aço galvanizado. Julia B. Saldanha; Henrique Ribeiro Piaggio Cardoso; Jane Zoppas Ferreira - INTERCORR 2018, São Paulo - SP, maio 2018.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.	15
2. OBJETIVO.	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	18
3.1 CORROSÃO.	18
3.1.1 MECANISMOS DE PROTEÇÃO.	19
3.1.2 REVESTIMENTOS PROTETORES.	19
3.2 AÇO CARBONO.	20
3.3 AÇO GALVANIZADO.	21
3.3.1 RESISTENCIA À CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO.	23
3.4 CROMATIZAÇÃO.	23
3.5 REVESTIMENTOS NANOCERÂMICOS A BASE DE TITÂNIO E ZIRCÔNIA.	25
3.5.1 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO FILME.	25
3.5.2 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS NA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO.	27
3.5.3 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE REDUTOR OU OXIDANTE.	33
3.5.4 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE CONVERSÃO E DO SUBSTRATO.	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	40
4.1 SUBSTRATOS METÁLICOS E SOLUÇÃO DE CONVERSÃO.	40
4.1.1 MATERIAIS.	40
4.1.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE H ₂ TiF ₆ E ADIÇÃO DE REDUTOR.	41
4.1.3 PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.	42
4.1.4 OBTENÇÃO DO REVESTIMENTO.	42
4.1.5 MEDIDAS DE ORP DE CADA SOLUÇÃO.	44
4.2 PROJETO DE EXPERIMENTO.	44
4.3 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.	49
4.3.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	49
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.	50
4.3.3 ENSAIO DE CÂMARA ÚMIDA.	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	53
5.1 ANÁLISE PARA O AÇO CARBONO.	56
5.1.1 ANÁLISES SOBRE POTENCIAL DE REDUÇÃO (ORP).	56
5.1.2 ANÁLISES PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.	60

5.2	ANÁLISE PARA O AÇO GALVANIZADO.....	63
5.2.1	ANÁLISE SOBRE POTENCIAL DE REDUÇÃO (ORP)	63
5.2.2	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	65
5.2.3	ANÁLISE SOBRE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO (OCP)	77
5.2.4	CÂMARA ÚMIDA.	79
5.2.5	OTIMIZAÇÃO DE RESPOSTA.	83
6.	CONCLUSÕES.....	90
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	92
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

Lista de Figuras

Figura 1. Processo de corrosão atmosférica do aço-carbono.....	19
Figura 2. Taxa de corrosão do aço galvanizado em função da espessura da camada de Zn. (2)...	21
Figura 3. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. Exemplo com solução de conversão contendo hexafluorzircônio. (4)	27
Figura 4. Imagens obtidas no MEV dos revestimentos preparados para diferentes tempos de imersão, (a) 200 s, (b) 300 s e (c) 500 s. (52).....	29
Figura 5. Valores da densidade de corrente de corrosão em função da variação de concentração de Zr, para amostras de aço laminado a frio tratadas com solução à base de Zr.....	31
Figura 6. Diagrama de Pourbaix do Zn, para o sistema água-zinco a 25 °C. (60).....	36
Figura 7. Diagrama de Pourbaix para o Fe no sistema ferro-água, a 25 °C.....	37
Figura 8. Diagrama de Pourbaix para o Zr no sistema água de zircônio, a 25 °C.....	38
Figura 9. Diagrama de Pourbaix para o Ti no sistema titânio-água, a 25 °C.	39
Figura 10. Parâmetros fixos e variáveis na preparação da solução de conversão. Faixas de valores para concentração de ácido redutor e de pH da solução. Imagem criada pela autora.	41
Figura 11. Sequência de etapas realizadas para preparar superfície do substrato para posterior revestimento. Imagem criada pela autora.....	42
Figura 12. Foto do dip-coating do laboratório - LACOR-UFRGS.	43
Figura 13. Parâmetros de superfície de resposta para o aço carbono e para o aço galvanizado. (Versão em espanhol)	46
Figura 14. Diagrama esquemático. Célula eletrolítica com eletrodos e solução empregada nos ensaios de OCP e Espectroscopia de Impedância Eletrônica. (7)	50
Figura 15. Diagrama de Nyquist. (62).....	51
Figura 16. Gráfico do efeito das variáveis sobre a resposta ORP. Onde A= pH, B= concentração do ácido, C= tipo do ácido.	56
Figura 17. Gráfico dos efeitos principais (pH, tipo de ácido e [ácido]) para o potencial de redução (ORP). As concentrações de ácido estão representadas em mmol e as de ORP em Volts.	58
Figura 18. Gráfico de contorno para medições de ORP em relação às variáveis concentração de ácido e pH para o Ácido Cítrico. Concentrações de ácido em mmol e de ORP em Volts.	58
Figura 19. Gráfico de contorno para medições de ORP em relação às variáveis concentração de ácido e pH para o Ácido Ascórbico. Concentrações de ácido em mmol e de ORP em Volts.	58

Figura 20: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1 h e 48 h) numa mesma frequência (1,0 Hz).....	60
Figura 21: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1 h e 48 h) numa mesma frequência (0,1 Hz).....	60
Figura 22: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1h e 48hs) numa mesma frequência (0,1 Hz) para as amostras empregando ácido Ascórbico.....	61
Figura 23: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1 h e 48 h) numa mesma frequência (0,1 Hz) para as amostras empregando ácido Cítrico.....	62
Figura 24. Gráfico dos efeitos principais (pH, tipo de ácido) para o potencial de redução (ORP) sobre substrato de aço galvanizado. Os valores de ORP estão representados em Volts.	64
Figura 25. Gráfico do efeito principal (tipo de ácido) para a Impedância Eletroquímica (Z) sobre substrato de aço galvanizado. Os valores de Z estão representados em ohms.	66
Figura 26. Gráfico dos efeitos principais ([ácido] e tipo de ácido) para a Impedância Eletroquímica (Z). As concentrações de ácido estão representadas em mmol e as medidas de Z em ohms.....	68
Figura 27. Interação entre variáveis no estudo de impedância a 48hs: Tipo de ácido e concentração do mesmo, para o aço galvanizado. Valores de concentração representados em mmol.	68
Figura 28. Gráfico de contorno para o ensaio de impedância a 48 horas sobre substrato de aço galvanizado. Relação entre concentração de ácido empregado (mM) na solução de conversão e pH da mesma, para amostras onde foi utilizado o ácido cítrico.....	70
Figura 29. Gráfico de contorno para o ensaio de impedância a 48 horas sobre substrato de aço galvanizado. Relação entre concentração de ácido empregado (mM) na solução de conversão e pH da mesma, para amostras onde foi utilizado o ácido ascórbico.	70
Figura 30 Gráfico de interação entre pH e concentração de ácido empregado para a análise de impedância após 72 horas de repouso, das amostras, na solução salina de NaCl 0,1 M. Substrato de aço galvanizado.	72
Figura 31. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 1 hora em contacto com solução de NaCl 0,1 M. Melhores resultados com ambos ácidos comparo a uma amostra sem revestimento e amostras com nanocerâmico de titânio. A legenda se refere ao número de amostra analisada.	73
Figura 32. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 48 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M. Melhores resultados com ambos ácidos comparo a uma amostra sem	

revestimento e amostras com nanocerâmico de titânio. A legenda se refere ao número de amostra analisada.	74
Figura 33. Zoom realizado sobre figura 30. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 48 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M.....	75
Figura 34. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 72 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M. Melhores resultados com ambos ácidos comparo a uma amostra sem revestimento e amostras com nanocerâmico de titânio. A legenda se refere ao número de amostra analisada.	76
Figura 35. Gráfico do efeito principal (tipo de ácido) para o Potencial de Circuito Aberto (OCP).78	
Figura 36. Gráfico de interação entre pH e tipo de ácido empregado para a análise de Potencial de Circuito Aberto (OCP) na solução salina de NaCl 0,1 M. Substrato de aço galvanizado.....	79
Figura 37. Gráfico para ensaio de Câmara Úmida sobre peças de aço galvanizadas com revestimento nanoerâmicos. Relação entre amostra ensaiada e hora de ensaio.....	80
Figura 38. Otimização dos parâmetros, individualmente, para cada ensaio realizado com seus respectivos valores ideais de cada variável.	84
Figura 39. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos.	85
Figura 40. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos, sem empregar a medida de ORP.	86
Figura 41. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos, fixando a utilização de um ácido ou outro. (Imagem à direita: ácido cítrico. Imagem à esquerda: ácido ascórbico).....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1. Taxa de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes. (2)	22
Tabela 2. Fatores empregado, níveis de cada um e identificação do tipo de fator	45
Tabela 3. Número de amostras proposta em base ao desenho escolhido para o projeto, seus respectivos valores de pH, concentração do ácido e qual será o mesmo adicionado à solução de conversão para cada corrida. As corridas representam cada amostra preparada sobre	47
Tabela 4. Número de amostras proposta em base ao desenho escolhido para o projeto, seus respectivos valores de pH, concentração do ácido e qual será o mesmo adicionado à solução de conversão para cada corrida. As corridas representam cada amostra preparada sobre.	48
Tabela 5. Valores obtidos em para cada ensaio nas amostras trabalhadas com aço carbono. OCP= Potencial de circuito aberto, Z= Impedância, ORP= Potencial de redução.	54
Tabela 6. Valores obtidos em para cada ensaio nas amostras trabalhadas com aço galvanizado. OCP= Potencial de circuito aberto, Z= Impedância, ORP= Potencial de redução.	55
Tabela 7. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: ORP vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço carbono.....	57
Tabela 8. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: ORP vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.	64
Tabela 9. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (1 h) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.....	66
Tabela 10. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (48 h) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.....	67
Tabela 11. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (72 h) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.....	71
Tabela 12. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: OCP (1 h) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para o aço galvanizado.....	77
Tabela 13. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Câmara Úmida vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para o aço galvanizado.	80
Tabela 14. Peças de aço galvanizadas com diferentes revestimentos expostas em câmara úmida até a aparição (em horas) dos primeiros sinais de corrosão branca. Tem-se 14 peças contendo ácido ascórbicos (cinza claro), 14 contendo ácido cítrico (rosa claro), 3 com revestimento sem adição de redutor (cinza escuro) e o Branco (branco).....	81
Tabela 15. Melhores resultados para ensaio de Câmara Úmida.	82
Tabela 16. Valores ótimos obtidos e peças empregadas próximas a estes valores.	88

1. INTRODUÇÃO.

Há quase 10 anos, os gastos associados à corrosão no Brasil estavam por volta dos US\$10 bilhões, principalmente na indústria petrolífera. Um estudo da empresa norte-americana CCTechnologies, avaliou que de 1% a 5% do PIB dos países industrializados são consumidos pela corrosão. A cada 90 segundos uma tonelada de aço é consumida, no mundo, pela corrosão. (1) (2)

Um dos metais mais utilizados mundialmente, devido às suas propriedades mecânicas e seu baixo custo, é o aço. Entretanto este material é fortemente afetado pela corrosão, prejudicando suas propriedades e provocando assim a procura por novas técnicas para sua proteção. (3)

Os revestimentos à base de zinco são muito utilizados para proteger o aço, proporcionando uma proteção galvânica excelente, já que o mesmo age como anodo de sacrifício. Porém, esta proteção sofre igualmente com os processos de corrosão quando submetida a ambientes mais agressivos, incentivando desta forma à utilização de revestimentos de conversão. (4)

Os revestimentos de conversão protegem o substrato da corrosão, agindo como uma barreira isolante de baixa solubilidade entre a superfície do metal e o meio ambiente. Os revestimentos cromatos tradicionais podem fornecer uma boa proteção para as ligas, contudo o cromo hexavalente mostrou ser cancerígeno e altamente tóxico. O desenvolvimento de um processo ambientalmente amigável é uma necessidade devido às leis de proteção ambiental mais rigorosas. (5)

Com o intuito de substituir a cromatização tanto hexavalente como trivalente, várias técnicas vêm sendo utilizadas, entre elas pode-se citar o tratamento de superfícies com nanocerâmicos. Esta nova tecnologia foi desenvolvida devido ao menor consumo de energia e geração de resíduos de fácil tratamento. Além disso fornece boa aderência a uma possível camada de tinta posterior sendo apropriada para diversos metais.

Os revestimentos nanocerâmicos utilizam como base uma composição de flúor e titânio e/ou zircônio, que por meio de reações químicas com o substrato forma uma camada protetiva de óxido, com espessura manométrica sobre ele. Esta camada é isenta de metais tóxicos e componentes orgânicos. (6) (7)

O presente trabalho visa principalmente a análise da influência que ácidos orgânicos, neste caso o cítrico e o ascórbico, possuem no processo de conversão com revestimento nanocerâmico a base de titânio, sobre substrato de aço galvanizado e aço carbono. Porém um maior foco é dado ao substrato de aço galvanizado, já que as variáveis utilizadas para realização da solução de conversão foram com base em um trabalho anteriormente realizado sobre este aço.

Foi utilizado um projeto experimental fatorial para o estudo, comparando diferentes concentrações de ácidos na solução de conversão e diferentes tipos, além de mudanças no pH desta solução. A resistência à corrosão das peças foi analisada por meio de testes de impedância eletroquímica (EIE), de potencial de circuito aberto (OCP) e câmara úmida.

2. OBJETIVO.

O objetivo principal do trabalho é investigar a influência da adição de ácidos orgânicos (redutores) na solução de conversão para obtenção de um revestimento nanocerâmico a base de titânio, avaliando assim a resistência à corrosão. Dois redutores diferentes (ácido ascórbico e ácido cítrico) foram empregados, variando sua concentração, e o pH da solução.

Verificar a influência do substrato, utilizando aço-carbono e aço galvanizado

Identificar os valores ótimos, para o aço galvanizado, das variáveis modificadas neste trabalho, com o propósito de maximizar a proteção contra à corrosão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1 Corrosão.

Corrosão é o ataque destrutivo de um material por ação do meio onde se encontra. Geralmente este processo ocorre de forma espontânea e afeta e transforma os materiais metálicos prejudicando o seu desempenho, durabilidade e fins para os que foram destinados (8) (9). Sua deterioração é induzida pela interação físico-química entre o metal e o ambiente corrosivo, aliada muitas vezes a esforços mecânicos. O processo corrosivo é influenciado por fatores que estão interligados com a composição da liga ou do metal, assim como também com as condições ambientais às quais foi submetido (pressão, temperatura, esforços mecânicos, agentes corrosivos presentes, etc. (10)(11)).

O problema da corrosão metálica apresenta proporções significativas em termos econômicos, sendo estimado que cerca de 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção contra a correção, substituição ou manutenção de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão. Em relação às propriedades do metal, a corrosão danifica a resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica, assim como também aspectos decorativos em algumas situações (12).

Os prejuízos sofridos pelo efeito da corrosão atingem custos realmente elevados, além de acidentes, contaminação e perda de muitas vidas. Estima-se que uma parcela maior a 30% do aço produzido mundialmente seja usada na reposição de peças e parte de instalações e equipamentos deteriorados pela corrosão. O controle da corrosão é necessário, não somente para evitar pequenos reparos, mas também para evitar catástrofes muito maiores. Em alguns casos, a corrosão pode ser um fenômeno procurado, quando se deseja proteção pela formação de uma camada passiva na superfície (12) (10).

É importante lembrar que o meio onde o material se encontra, é de extrema relevância para poder estudar o problema de corrosão. As propriedades dos materiais são específicas a determinados meios, portanto este pode ser muito resistente em ambientes muito agressivos e ser mais suscetível a ambientes naturais.

3.1.1 Mecanismos de proteção.

No combate à corrosão os processos mais empregados são os revestimentos, uso de inibidores de corrosão e a proteção catódica e anódica. Também é possível realizar modificações no projeto, no processo ou até mesmo modificar as propriedades do metal com o intuito de reduzir a corrosão, entretanto nem sempre é possível realizar estas alterações (10) (13).

Revestimentos protetores, foco deste trabalho, possuem ações protetoras anticorrosivos devido à formação de películas de óxidos, hidróxidos e outros compostos pela reação de metais como alumínio, ferro e zinco com os oxidantes do meio corrosivo. Os revestimentos quando aplicados formam uma barreira entre o metal e o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação do mesmo pela ação do meio. Estes revestimentos podem ser metálicos (galvanização), não metálicos inorgânicos (por exemplo a anodização ou cromatização) e orgânicos (tintas e polímeros) (10).

3.1.2 Revestimentos protetores.

Existem três mecanismos básicos de atuação dos revestimentos protetores, por barreira, anódica ou catódica. Neste trabalho será abordado o mecanismo de proteção por barreira

A proteção por barreira é comum para todos os tipos de revestimentos, com a proposta de colocar uma camada protetora sobre o substrato metálico protegendo o mesmo do meio corrosivo. A formação da camada pode ocorrer tanto de forma artificial quanto natural ou de forma simultânea. A película protetora pode ser originada por reações químicas do metal com o meio produzindo compostos que se aderem à base ou ao substrato, isto ocorre, por exemplo, com o alumínio, que forma um filme óxido em sua superfície. No entanto, ao contrário do comportamento do óxido de ferro, o filme de óxido de alumínio que se forma se mantém com aderência muito elevada e intacto na superfície do alumínio. Estes filmes de oxidação podem ser auto protetores, como no caso

do alumínio e do aço inoxidável, ou não ter a capacidade de proteger devido à baixa aderência com o substrato metálico (ferro ou aço carbono) (10).

Os revestimentos que agem como barreira são classificados em três classes, os metálicos, os orgânicos e os inorgânicos. A boa aderência com o substrato é uma característica que deve ser comum a todos eles (10).

3.2 Aço carbono.

O aço-carbono é uma liga Ferro-Carbono que possui geralmente entre 0,008% e 2,11% de carbono, além de conter também certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação. Em linhas gerais, quanto maior a concentração de carbono mais resistentes e mais duros se tornam os aços-carbono (19) (12).

Na indústria metalúrgica, o aço carbono continua desempenhando um papel importante em diferentes aplicações, seu comportamento continua sendo estudado durante o pré-tratamento e sua influência nos tratamentos de superfície subsequentes ainda é importante (20).

Os aços-carbono mais utilizados contêm mais de 97% de Fe e até 2% de C. O ar é o meio mais frequente onde os materiais estão expostos, e a oxidação do Fe(s) ocorre devido ao comportamento instável termodinamicamente na presença de O_2 . Na atmosfera, a ação conjunta do $O_2(g)$ e $H_2O(g)$ produz um meio muito agressivo que reage com os aços-carbono formando a chamada ferrugem, camada porosa de produtos de corrosão, como ilustrado na Figura 1.

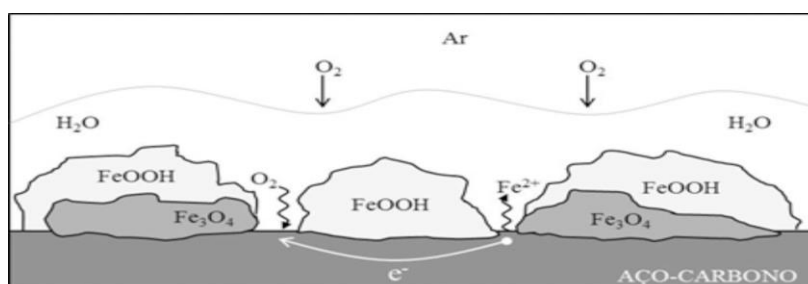


Figura 1. Processo de corrosão atmosférica do aço-carbono.

3.3 Aço galvanizado.

Os aços galvanizados passam por um processo de galvanização, onde uma camada de zinco vai revestir o aço favorecendo sua proteção contra a corrosão. A simplicidade do processo é uma grande vantagem quando comparado a outros métodos anticorrosivo (8).

A corrosão neste material se torna mais acentuada quando exposta a pH extremos, muito ácidos ou muito alcalinos, já que o zinco produz óxidos anfóteros. O tempo de vida do revestimento depende da massa da camada de zinco, variando para cada ambiente de trabalho. Na Figura 2 observa-se a taxa de corrosão do zinco em função da espessura da camada de zinco e a Tabela 1 apresenta a taxa de corrosão em função do ambiente onde foi exposta (2).

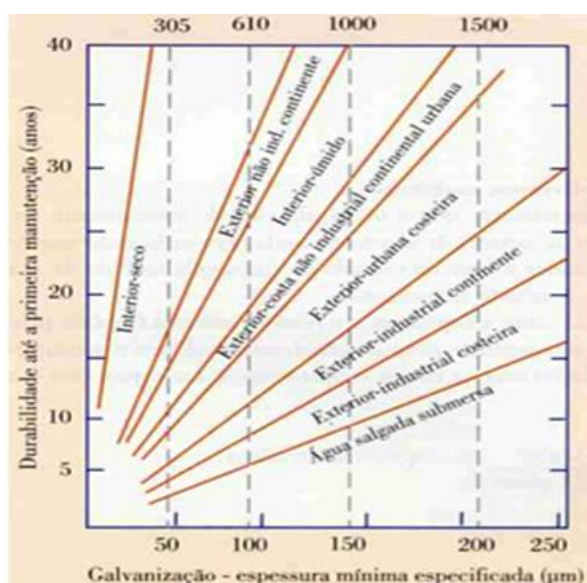


Figura 2. Taxa de corrosão do aço galvanizado em função da espessura da camada de Zn (2).

Tabela 1. Taxa de corrosão do aço galvanizado em diferentes ambientes (2).

Categoria de Corrosividade	Perda de Massa por Unidade de Área/ Perda de Espessura (após o primeiro ano de exposição)		Exemplos Típicos de Ambiente
	Perda de massa g/m ²	Perda de espessura micrometros	
C1 muito baixa	≤ 0,7	≤ 0,1	Exterior
			—————
C2 baixa	> 0,7 até 5	> 0,1 até 0,7	Atmosferas com baixo nível de poluição. Áreas rurais.
C3 média	> 5 até 15	> 0,7 até 2,1	Atmosferas urbanas e rurais, moderada poluição com SO ₂ . Áreas costeiras com baixa salinidade.
C4 alta	> 15 até 30	> 2,1 até 4,2	Áreas industriais e costeiras com moderada salinidade.
C5 muito alta (industrial)	> 30 até 60	> 4,2 até 8,4	Áreas industriais com alta umidade e atmosfera agressiva.
C6 muito alta (marinha)	> 30 até 60	> 4,2 até 8,4	Áreas costeiras e offshore com alta salinidade.

O zinco é amplamente utilizado como revestimento de materiais ferrosos pois, além de agir como barreira física também lhe confere proteção catódica, aumentando assim a vida útil do material. O termo galvanização refere-se ao processo de obtenção por imersão a quente, onde o substrato é imerso no metal fundido que irá revesti-lo. Outra forma também muito utilizada é a eletrodeposição de zinco, onde ocorre a formação do revestimento devido a um campo elétrico aplicado fazendo com que o íon zinco da solução se reduza sobre o substrato formando Zn⁰ (10) (12) (15).

O revestimento de zinco para proteção contra corrosão é um dos mais eficazes e utilizado nos dias atuais. O mercado brasileiro de aços galvanizados está em pleno crescimento conforme projeções do Instituto de Metais Não Ferrosos (ICZ). Segundo Carlos M. G. Henriques (presidente do ICZ), o crescimento da galvanização no Brasil está

ligada ao segmento de estruturas metálicas. Somente a construção civil responde por 36% do consumo interno (21).

3.3.1 Resistência à corrosão do aço galvanizado.

A camada protetora formada na superfície do zinco irá definir a resistência à corrosão do aço galvanizado. Logo após a retirada do banho de galvanização fica evidente uma superfície brilhante correspondente ao depósito de zinco. Com o tempo a reação entre a superfície de zinco e o oxigênio da atmosfera irá ocorrer formando um filme protetor estável, e assim poderá entrar em contato com substâncias químicas (2).

Ocorrem várias formas de proteção contra a corrosão de revestimentos galvanizados, a de barreira que a camada de zinco proporciona, a de proteção catódica de zinco na superfície exposta do aço onde o revestimento trabalha como anodo de sacrifício e a de barreira secundária da ação dos produtos de corrosão do zinco (22).

Se o aço galvanizado for exposto a águas naturais ou a atmosferas não poluídas, o óxido formado pelo contato com o CO_2 possui características protetoras. Entretanto em ambientes mais agressivos, como os industriais ou de alta salinidade (água de mar) ocorre um processo severo de corrosão, já que se formam os sulfatos e cloretos de zinco que são solúveis. Portanto tem variáveis importantes de análise do ambiente onde é submetido o material. Uma forma possível de aumentar a resistência à corrosão é a utilização de revestimentos posteriores, entre eles está a cromatização. A cromatização é a mais utilizada, porém alguns revestimentos nanocerâmicos vêm ocupando este espaço em função de algumas características melhores quando o assunto é a poluição (10).

3.4 Cromatização.

A cromatização é um processo em que o revestimento que será obtido é produzido em soluções de cromatos. Pode ser aplicada sobre um metal com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão ou melhorar a aderência a tintas, ou sobre camadas de óxido ou de fosfato visando vedar os poros como suplemento à proteção. A propriedade de

proteção à corrosão deve-se à presença de cromo hexavalente e/ou cromo trivalente no filme (10).

Assim que os filmes de cromato são formados se evidencia uma consistência gelatinosa, entretanto uma vez secos eles se tornam cada vez mais duros e hidrofóbicos, mais resistentes à abrasão e menos solúveis com o envelhecimento. Apresentam excelente resistência à corrosão devido à barreira física formada pelo revestimento inorgânico e ao efeito auto reparador do cromo hexavalente que está no filme (24).

Estes tratamentos a base de cromo hexavalente tiveram uma longa utilização e aplicação por muitos anos, contudo estes compostos atualmente são considerados agentes carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, restringindo assim o uso destes. Um substituto que apareceu foi o cromo trivalente, que é uma espécie intermediária no processo de cromatização e forma uma camada de óxido crômico na superfície metálica. O cromo trivalente possui menor toxicidade que o cromo hexavalente e é metabolizado pelo corpo humano (25) (26) (27).

Ambos os tratamentos à base de cromo citados são altamente utilizados na atualidade. Estudos demonstram que a resistência à corrosão do cromo hexavalente é superior à camada de conversão formada a partir do cromo trivalente, entretanto é importante salientar que o processo de cromatização demanda consumo de água provocando uma geração de efluente líquido contaminado. Portanto estes efluentes precisam receber tratamento antes de ser descartados na água. O Cr^{6+} é solúvel em qualquer faixa de pH, assim sendo o mesmo deve ser reduzido a Cr^{3+} para então ser separado da água mediante o processo de precipitação. O cromo hexavalente apresenta grande potencial de bioacumulação já que não se degrada facilmente, impactando desta forma o meio ambiente. Fica então evidente a necessidade de substituir estes processos por outros ecologicamente mais limpos (25) (28) (29).

Entre as tecnologias alternativas está a nanotecnologia que trabalha a uma menor temperatura (temperatura ambiente) e baixas concentrações, provocando assim um menor consumo de energia. Também possui tratamento simples de resíduos líquidos

gerados, fornece boa aderência às camadas de tintas e os substratos metálicos e gera até 40 vezes menos resíduos sólidos quando comparado à cromatização (30).

3.5 Revestimentos nanocerâmicos a base de titânio e zircônio.

A preocupação pelo desenvolvimento de novos tratamentos de conversão superficial mais ecológicos vem crescendo. Entre estes tratamentos sem cromo, o que tem ganhado atenção especial são aqueles a base de sais de titânio e de zircônio já que mostram resultados promissores quando aplicados em aços galvanizado ou alumínio e suas ligas. Os banhos utilizados são frequentemente soluções aquosas de fluoretos de silício, titânio, boro ou zircônio. O banho pode conter, além disso, polímeros orgânicos para obter proteção contra corrosão e estabelecer uma base para pintura subsequente. Porém o comportamento não é ainda tão eficiente quando comparado aos tratamentos utilizando fosfato ou cromato (37) (38), mas novas formulações têm obtido sucesso no ramo industrial.

Diferente das camadas cromatizadas onde ocorre a auto reparação, os filmes nanocerâmicos não tem esta capacidade de restaurar a camada protetora que foi danificada ou sofreu ataque corrosivo. Entretanto nestas camadas pode ocorrer o preenchimento de fissuras pela formação de produtos de corrosão sucedido no interior dos defeitos do filme, gerando uma parcial estabilização do filme (42).

3.5.1 Métodos de obtenção do filme.

Existem alguns métodos de obtenção do filme nanocerâmico, entre os principais podem ser citados, a imersão, método de sol-gel e o processo de deposição por spray pirolise. Neste trabalho foi empregado o método de imersão. Alguns autores fazem referência ao processo de deposição por spray pirolise como o mais usualmente empregado, devido a sua temperatura de trabalho e seu baixo custo. Já outros citam o método sol-gel como o mais usado em pesquisas, devido à sua alta reprodutibilidade do revestimento. Contudo este último apresenta uma vida útil inferior ao método de

conversão (43) (44). Para o tipo de revestimento que este trabalho estudou, o método mais utilizado é a imersão.

O método de imersão foi o utilizado neste trabalho, podendo este ser obtido a partir de ácido hexafluortitânio e/ou hexafluorzircônio. A obtenção consiste em converter a superfície metálica que está em um estado ativo, para um estado passivo empregando íons determinados. Será gerada a partir desta uma camada amorfa e inorgânica formada principalmente por óxidos de zircônio e titânio. Durante o processo a camada de óxido natural da superfície do metal é dissolvida fazendo com que os íons da vizinhança da superfície iniciem o crescimento da camada de conversão, e o óxido de metal ativo será substituído por um filme inorgânico, composto por cátions e ânions da solução de conversão. A obtenção do revestimento pode ocorrer tanto por imersão simples na solução contendo os íons de Zr ou Ti (método empregado no trabalho) como por spray (45) (46).

O zinco e o ferro apresentam alta atividade na formação da camada de revestimento de titânio e de zircônio, ambos formam cátions (Zn^{2+} e Fe^{2+}) e liberam dois elétrons por cada íon formado. Quando isto é associado ao processo de evolução do hidrogênio ou redução de oxigênio, os íons livres de fluoreto ao dissolver ou evitar a formação de óxidos de Fe e Zn, permitem a formação do filme nanocerâmico. Este ataque provoca a dissolução do metal que permitirá a formação de complexos entre o metal e o fluoreto. As regiões catódicas serão as iniciadoras da deposição na camada de conversão, especialmente na presença de intermetálicos. Ocorre então um crescimento progressivo do filme, de forma lateral na região em torno dos intermetálicos, cobrindo desta forma toda a superfície. As reações ocorrem nos defeitos superficiais ou nas partículas intermetálicas. Haverá uma alcalinização local formada nas proximidades das partículas intermetálicas e isto favorecerá a sequência de reações eletroquímicas e químicas que provocarão a precipitação de ZrO_x e TiO_x (37) (47) (48). Esse mecanismo de deposição está exemplificado na figura 3.



Figura 3. Mecanismo de formação da camada nanocerâmica no substrato. Exemplo com solução de conversão contendo hexafluorzircônio (4).

A boa reprodutibilidade do revestimento pelo método sol-gel é um ponto importante, entretanto o tratamento térmico que ele sofre ao final da deposição acaba provocando fissuras na película do revestimento. O revestimento é obtido por precursores de organo-metálicos. A formação do filme sucede pela deposição de óxidos metálicos ou compostos organo-metálicos sobre a superfície do metal. Também é possível obter o revestimento pela hidrólise e condensação de um organo-metálico, por exemplo um alcóxido hidrolisável contendo um metal de transição, como o caso do zircônio. Neste método a camada polimérica se apresenta como barreira física e a inibição à corrosão é dada pelo grupo funcional que contém o metal (41) (49).

3.5.2 Influência das variáveis na solução de conversão.

Tempo de imersão:

Um dos principais fatores que influencia a qualidade do revestimento nanocerâmico é o tempo em que a amostra permanece dentro da solução de conversão. Ao interferir na qualidade da camada, conseqüentemente ocorrerá uma menor resistência à corrosão.

Mousavifard et al. (50) analisaram a influência do tempo de imersão de um aço galvanizado na solução de conversão a base de zircônio. O desempenho da camada do revestimento de conversão foi estudado usando teste de polarização. Resultados mostram que há um tempo ótimo de imersão, onde é obtida a menor taxa de corrosão. Este tempo é de 90 segundos, para tempos de imersão superiores, a resistência à corrosão da camada de conversão cai como consequência de trincas e defeitos que facilitam a permeação de eletrólitos em direção à superfície do metal.

Do mesmo modo, Mohammadloo et al. (51) realizaram estudos sobre uma chapa de aço laminada a frio onde foi depositado um revestimento à base de hexafluorzircônio. Em tempos menores, até 90 segundos, observaram uma morfologia mais uniforme e sem microfissuras, já em tempos maiores começam a aparecer microfissuras e este comportamento piora em tempos muito elevados (maiores que 180 segundos). Segundo os autores, as fissuras podem influenciar negativamente a resistência à corrosão já que estas fissuras criam caminhos condutivos devido à permeação do eletrólito através do revestimento.

Tsai et al. (52) verificaram que existe um tempo ótimo de imersão. O trabalho foi realizado sobre um substrato de aço galvanizado onde foi depositado um revestimento à base de titânio ($TiCl_3$). Os resultados de impedâncias obtidos mostraram que o tempo de 300 segundos de imersão foi o que produziu a melhor camada anticorrosiva. A condição também foi verificada no potencial de circuito aberto, onde foram obtidos os potenciais mais nobres. Imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) deixam evidente a relação entre a morfologia da camada formada e suas propriedades de barreira. Na Figura 4 podemos ver os tempos de 200, de 300 e de 500 segundos. Ao comparar as três imagens fica evidente a homogeneidade maior da camada formada com 300 segundos de imersão.

Cabe salientar que esta diferença tão grande entre os tempos, dos autores citados acima, ocorre pela utilização de dois nanocerâmicos diferentes. Os dois primeiros (50) (51) trabalham com nanocerâmico a base de zircônio, já o último (52) utiliza um revestimento nanocerâmico a base de titânio. No presente trabalho foram empregados tempos similares aos de Tsai (52), pois é empregado o titânio como base da solução de conversão.

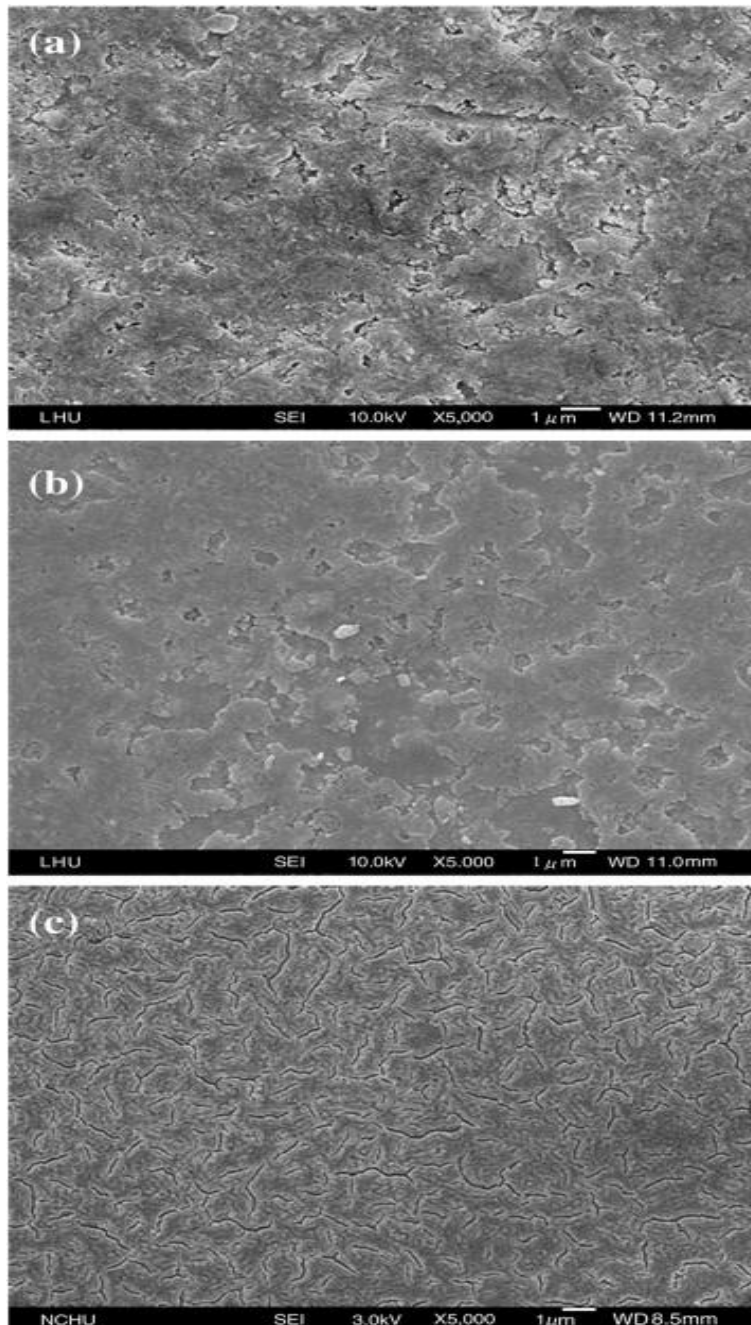


Figura 4. Imagens obtidas no MEV dos revestimentos preparados para diferentes tempos de imersão, (a) 200 s, (b) 300 s e (c) 500 s (52).

Juliana dos Anjos, realizou um estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de Zr e à base de Zr/ Ti sobre um substrato de aço carbono. Constatou então que existem tempos ótimos de tratamento para a conversão. No caso da solução à base de zircônio o tempo ideal foi de 60 segundos, já para o revestimento à base de Zr e Ti o tempo foi de 300 segundos. Os resultados foram observados tanto na polarização

potenciostática como no ensaio de névoa salina (53). Para Josiane S. Costa, a camada de conversão mais eficiente, de ácido hexafluorzircônico sobre uma superfície zincada, foi obtida num tempo de 300 segundos (64). Este tempo também foi obtido por Daniela Bertol, no seu estudo com revestimentos à base de nanozircônio e tetraetoxisilano (TEOS) sobre aço galvanizado, aonde o ensaio de EIE mostrou um melhor desempenho das amostras com revestimentos combinados no tempo de 300 s de imersão na solução precursora, inclusive superando o cromatizado trivalente, o que se prova pelos resultados obtidos na câmara úmida (65).

Concentração da solução de conversão:

A concentração de H_2TiF_6 na solução de conversão afeta não somente a concentração de titânio no banho, mas também a concentração de flúor no revestimento. Segundo Milošev e G. S. Frankel no Journal of The Electrochemical Society o maior teor de Ti no revestimento foi obtido numa das menores concentrações de H_2TiF_6 (0,0001 mol/l). Este comportamento também foi observado utilizando o banho de conversão com H_2ZrF_6 . A diminuição da concentração de Ti ou Zr na camada depositada de banhos mais concentrados foi acompanhada pelo aumento da concentração de F. Essas mudanças na composição do revestimento estão relacionadas ao pH mais baixo das soluções mais concentradas e ao fato de que em concentrações mais altas de íons fluoreto, que se tornaram muito agressivos em relação ao substrato e, portanto, afetam negativamente a formação da camada. Baixas concentrações de H_2ZrF_6 e H_2TiF_6 favorecem a formação de uma camada protetora de Zr e Ti (63).

Este fator é muito importante para obter um revestimento com boa qualidade, aonde as soluções menos agressivas ao substrato são as mais eficazes. Isto ocorre, segundo Verdier et al. (54), porque geralmente as soluções para conversão de revestimentos nanocerâmicos (Ácidos de Zr ou Ti) contém ânions fluoretos, os quais possuem um efeito negativo na formação do filme. Quando há modificação na concentração dos ácidos, ocorrem também mudança na concentração dos ânions fluoretos em solução e do pH. Estes três parâmetros não são independentes e os efeitos podem ser simultâneos.

Os íons fluoreto presentes na solução de conversão tendem a inibir a reação com as hidroxilas liberadas na interface. A alta concentração de hexafluorzircônio tende a empobrecer a quantidade de zircônio no filme formado, já que os íons complexados pelo íon de fluoreto têm seu pH de precipitação mais elevado que o tipicamente obtido na interface. Por este motivo, uma baixa concentração de ácido irá favorecer a formação do filme (54).

As soluções de hexafluortitânio apresentam um comportamento parecido as soluções de hexafluorzircônio quando comparadas à relação entre concentração de ácido e resistência à corrosão da camada. Entretanto os íons de Ti e Zr evidenciam comportamentos diferentes no seu quarto estado de oxidação. Os íons de Zr^{+4} são maiores e menos eletronegativos que os íons de Ti^{+4} . Em soluções aquosas os números de coordenação de Ti e Zr são, respectivamente, 6 e 8. Desta forma estes dois cátions terão comportamentos diferentes quando se aumenta o pH. O Ti comumente é encontrado com TiO_2 , já o Zr pode ser encontrado como ZrO_2 , $ZrO_{2-x}(HO)_{2x}$ e como hidroxifluoretos (54).

Mohammadloo et al. (51) no seu estudo sobre revestimento de hexafluorzircônio sobre aço laminado a frio provam, por meio de ensaios de polarização, que para valores diferentes de concentração de Zr o valor de densidade de corrente também muda. O menor valor de densidade de corrente de corrosão foi alcançado em filmes obtidos em uma solução com concentração de Zr de 100 ppm, como ilustrado na Figura 5. Também mostrou que a densidade da corrente de corrosão aumenta com o aumento da concentração de Zr. Isso pode ser atribuído à rachadura do filme, que facilita a permeação de íons e espécies agressivas em direção à superfície.

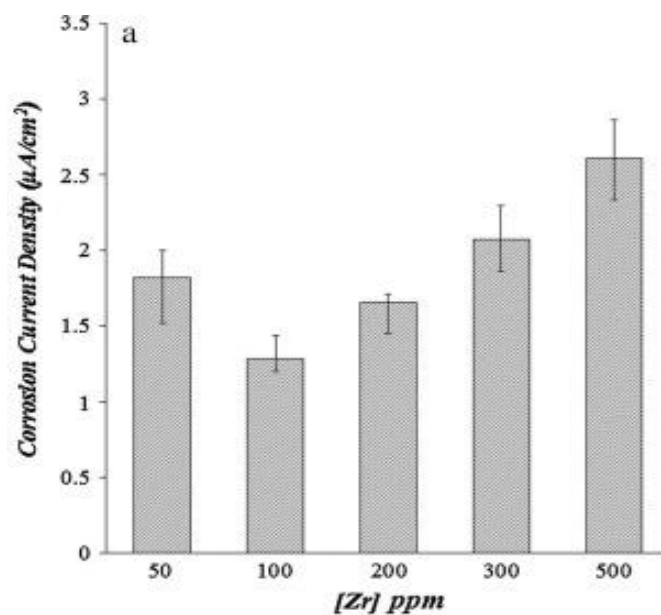


Figura 5. Valores da densidade de corrente de corrosão em função da variação de concentração de Zr, para amostras de aço laminado a frio tratadas com solução à base de Zr (51).

Zaro, G. (4) comprova, na sua dissertação, a influência da concentração de ácido hexafluorzircônio no banho em relação a resistência à corrosão do filme formado. Constatou que para concentrações entre 4% e 9% (em relação à solução comercial Nanotex Zr14^{klintex}) foram obtidos os melhores resultados em termo de resistência. Assim como também observou que concentrações maiores a 9% são mais agressivas devido aos íons de flúor presentes no banho.

Influência do pH do banho:

Este fator controlará a espessura da interface de difusão, portanto interfere diretamente na deposição da camada de revestimento.

Em 2015, Mousavifard et al. (50) investigaram a taxa de corrosão da camada nanocerâmica à base de zircônio em aço galvanizado em uma solução de NaCl a 3,5%. Provaram que a camada formada se torna mais anticorrosiva num pH determinado. Com embasamento em ensaios de polarização comparam a densidade de corrente de corrosão para diversos valores de pH. Os resultados mostram que o pH ótimo (=4) é atingido

quando as densidades de correntes são menores. Também é evidente que o pH tem uma ampla faixa de aceitação entre os valores de 3,5 e 5.

Mohammadloo et al. (48) realizaram um primeiro estudo sobre uma chapa de aço laminado à frio onde foi depositado um revestimento de hexafluorzircônio, e verificaram um melhor resultado anticorrosivo para valores de pH em torno de 4,5. Dois anos depois um novo trabalho foi publicado (51), provando que o efeito de alguns fatores (como o pH) sobre o revestimento de conversão à base de zircônio e sobre o mesmo aço estudado anteriormente. O pH influencia nos filmes que são formados. Os resultados mostram que na faixa de pH 3,5 há dissolução e desenvolvimento da corrosão, no pH 5,5 ocorre precipitação de Zr, entretanto na faixa de pH 4,0 é observado um equilíbrio dinâmico e ocorre o processo de formação mais eficaz.

Payami-Golhin et al. (55) avaliaram o comportamento anticorrosivo de uma camada protetora em aço galvanizado. O banho de tratamento baseia-se em um revestimento de conversão nanocerâmico composto de ácido hexafluorzircônio diluído com pequenas quantidades de componentes aditivos contendo H_2O_2 . O resultado obtido mostrou que a amostra tratada no pH 5 em solução de conversão tinha uma superfície uniforme, assim como também foi provado que muitas rachaduras foram geradas na superfície do revestimento em amostras tratadas com pH 4 e contendo H_2O_2 .

Outros fatores, como a agitação e a temperatura do banho, também influenciam a formação da camada nanocerâmica. Contudo estas variáveis não serão abordadas neste trabalho, já que a temperatura de trabalho será em temperatura ambiente e não ocorrerá agitação no banho.

3.5.3 Influência da adição de redutor ou oxidante.

Agente oxidante:

Os autores Madji et al. (57) e Onofre-Bustamante et al. (56) trabalharam com adição de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , na solução de conversão a base de cério. Madja et al. trabalharam sobre um substrato de aço X52 e Onofre-Bustamante et al. depositaram

o revestimento sobre aço carbono. Ambos provaram que a utilização de peróxido de hidrogênio favoreceu a resistência à corrosão fornecida pelo filme.

Entretanto, Payami-Golhin et al. (55) obtiveram resultados piores ou iguais ao utilizar o peróxido de hidrogênio no banho. Porém vale ressaltar que o banho utilizado foi de H_2ZrF_6 sobre um substrato de aço galvanizado.

O trabalho anterior desta autora (7) mostrou que a utilização de peróxido de hidrogênio não evidenciou resultados favoráveis. O substrato de trabalho foi o aço galvanizado e a solução de conversão foi o H_2ZrF_6 , onde foi adicionado o peróxido de hidrogênio, da mesma forma que Payami-Golhin et. Al. Somente foi provado que quando este oxidante foi utilizado ocorreu menor influência de outras variáveis na análise contra a corrosão do revestimento protetor.

Agente redutor:

Smit et al. (58) analisaram o efeito de aditivos orgânicos no desempenho de revestimentos de conversão à base de titânio. Quando o ácido tânico ou o poli (ácido acrílico) foram incorporados no sistema, os revestimentos de conversão baseados em H_2TiF_6 tiveram um desempenho melhor do que os revestimentos sem adição de redutor, na primeira exposição, fornecendo maiores potenciais de corrosão e menor corrosão. Mas a uma exposição mais longa leva a uma piora no desempenho.

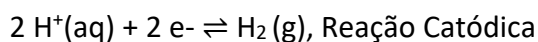
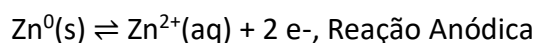
3.5.4 Influência da composição da solução de conversão e do substrato.

A grande maioria dos trabalhos vistos anteriormente utilizam o ácido hexafluorzircônio ou este mesmo misturado ao ácido hexafluortitânio, entretanto a análise deste estudo visa a utilização do ácido hexafluortitânio somente, com um aditivo que irá funcionar como redutor (ácido cítrico ou ácido ascórbico)

Para entender a diferença entre estes dois elementos Ti e Zr pode ser feita uma análise empregando os seus Diagramas de Pourbaix (Figuras 6 e 7). O diagrama é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema

eletroquímico. Como o revestimento de conversão se forma por meio das reações da superfície do substrato com a solução de conversão, é necessário que o pH da solução esteja próximo ao pH de precipitação do revestimento e que também este mesmo pH proporcione a oxidação do substrato metálico. A reação de deposição depende da reação de superfície e cada material irá reagir em diferentes pH, portanto a velocidade de deposição se torna dependente do metal base (59). Como no presente trabalho foram utilizados dois metais base diferentes, o aço galvanizado e o aço carbono, serão então analisados os Diagramas de Pourbaix não somente do Ti e do Zr, mas também do Zn e do Fe.

Para o zinco, segundo o diagrama de Pourbaix (Figura 6), o pH da solução de imersão deve ser inferior a 8,5 já que nesta região não ocorrerá passivação e sim as reações catódicas e anódicas:



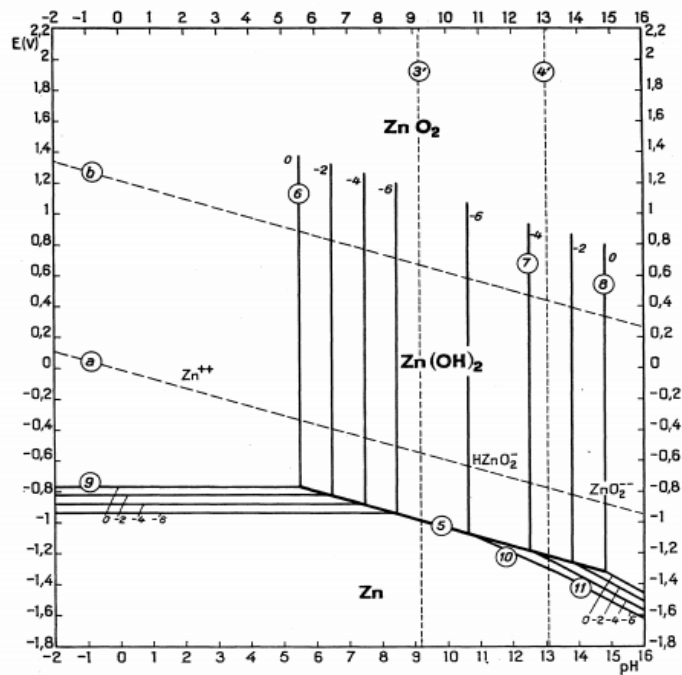
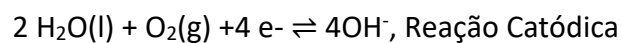
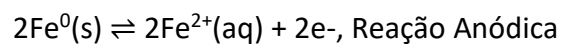


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para o Zn, para o sistema água-zinco à 25 ° C (60).

Para o ferro, o diagrama muda (Figura 7) e pode-se observar que para um potencial entre -0,1 e -0,4 o pH da solução de imersão deve ser inferior a 6,5. Nessa região ocorrem reações que permitem a formação do filme nanocerâmico, uma das reações possível é a seguinte:



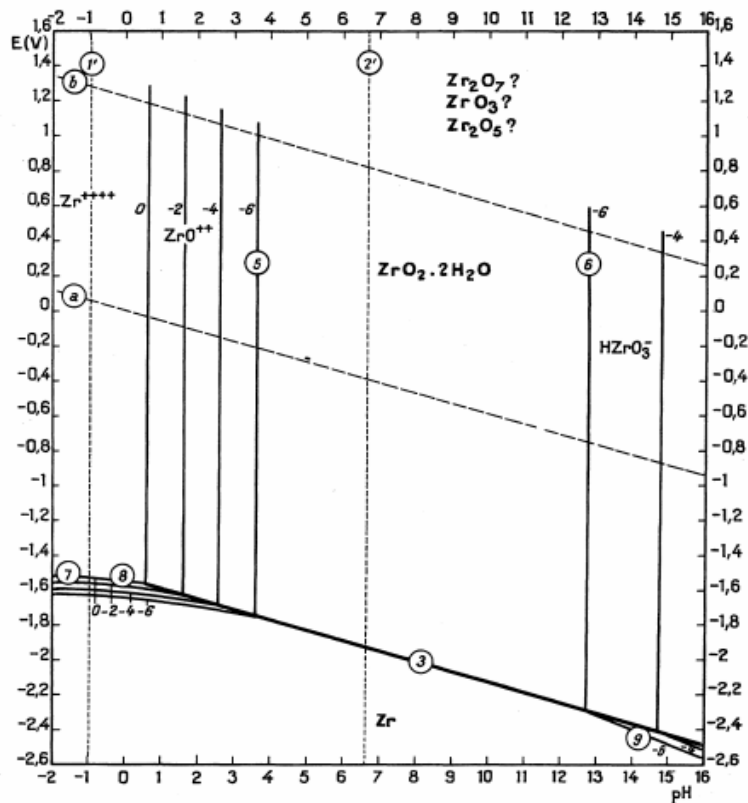


Figura 8. Diagrama de Pourbaix para o Zr no sistema água de zircônio, à 25 ° C.

No estudo do diagrama de Pourbaix para o Ti é possível observar a estabilidade do $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para potenciais superiores a $-0,4\text{V}$ e na faixa de pH entre 2,5 e 12, já a estabilidade do $\text{Ti}(\text{OH})_3$, pertence a menores valores de potencial e pH maiores. Também fica evidente a região onde existem íons de Ti^{2+} e Ti^{3+} , em regiões de potencial negativo e a faixa de pH aumenta quanto menor for o potencial, alcançando uma maior faixa de pH no potencial de $-1,6\text{V}$ (60).

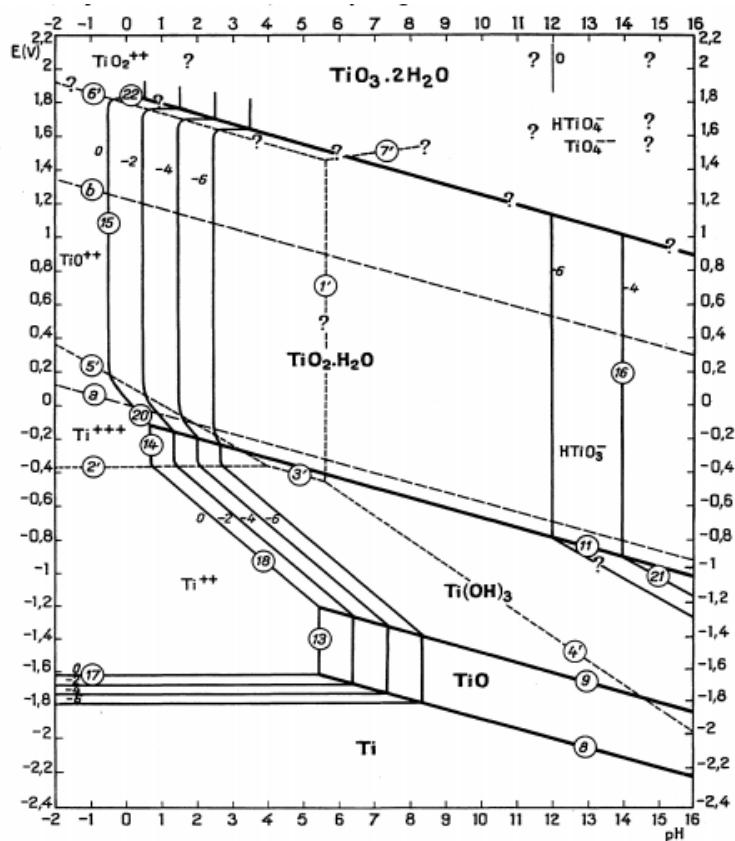


Figura 9. Diagrama de Pourbaix para o Ti no sistema titânio-água, à 25 ° C.

Comprando então os diagramas de Ti e Zr pode-se observar que as faixas de pH da solução de conversão dependem também do potencial que esses elementos terão na solução. Neste trabalho o revestimento é a base de hexafluortitânio, portanto o potencial deve ser mais controlado e mais negativo que os revestimentos realizados à base de hexafluorzircônio. Para potenciais mais negativos ocorre uma maior faixa de pH onde estão presentes os íons de Ti, sendo assim favorável a utilização de um agente redutor na solução de conversão.

Este trabalho seguiu a mesma linha de pensamento do trabalho anteriormente realizado pela mesma autora (7), quando estudou a adição de H₂O₂ na presente solução. Entretanto dois novos aditivos serão estudados (ácido ascórbico e ácido cítrico) utilizando os parâmetros ótimos já encontrados (concentração de Ti= 3mM e tempo de imersão=600s) e variando o pH por ser esta uma variável diretamente relacionada ao potencial adquirido na solução de conversão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

O presente capítulo abordará as operações executadas para a preparação das amostras, do tratamento superficial e das técnicas e ensaios efetuados para caracterizar e avaliar o desempenho dos revestimentos.

4.1 Substratos metálicos e solução de conversão.

Os corpos de prova utilizados foram de dois tipos, de aço galvanizado e de aço carbono, todas elas cedidas por uma empresa do ramo metalmeccânico. As amostras possuíam dimensões de 55 x 90 x 0,5 mm.

As amostras foram revestidas e logo (amostras de aço galvanizado) foram cortadas em duas partes iguais para realização de ensaios diferentes. Uma metade foi para o ensaio de câmara úmida e a outra metade foi utilizada para o ensaio de impedância. Desta forma os ensaios foram feitos sobre a mesma peça revestida.

4.1.1 Materiais.

Para realização do revestimento nanocerâmico foi utilizado o reagente H_2TiF_6 (ácido hexafluortitânico), Hidróxido de Sódio para ajuste do pH, além de ácidos ascórbico e ácido cítrico como agentes redutores. Todos os reagentes foram de grau pA.

No desengraxe das peças foi utilizado o desengraxante Saloclean 667N KLINTEX e água deionizada (DI) para limpeza posterior.

Outros equipamentos foram utilizados para preparação dos revestimentos, como o dip coating (Elevador de Disco MA 765-Marconi), pHmetro digital, soprador térmico, células para realização dos ensaios, juntamente com alguns utensílios básicos do laboratório. Também foram empregados alguns equipamentos para os ensaios, como o Potenciostato/Galvanostato (AutoLab, PGSTAT 302, Ecochemie).

4.1.2 Preparação da solução de H_2TiF_6 e adição de redutor.

Para a preparação da solução de conversão foi utilizado o ácido hexafluortitânico com concentrações de $Ti=3mM$ e seu pH ajustado em 4,60. Quando da adição de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) ou ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) em concentrações variáveis, um novo ajuste de pH foi realizado para valores variáveis, entre 2,5 e 5,5. O ajuste em ambos os casos ocorreu com a adição de NaOH 1mol/L.

Alguns parâmetros, como o pH da solução de conversão e a concentração de ácido redutor presente na mesma, foram variáveis, como esquematizado na Figura 10.

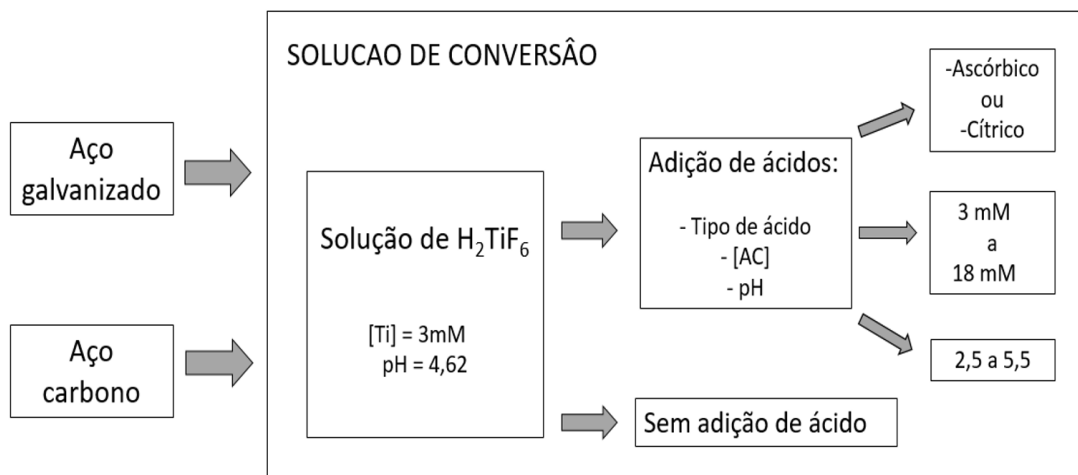


Figura 10. Parâmetros fixos e variáveis na preparação da solução de conversão. Faixas de valores para concentração de ácido redutor e de pH da solução.

4.1.3 Preparação da superfície do substrato.

Os corpos de prova de aço galvanizado e de aço carbono foram lavados com água deionizada e a seguir colocados no desengraxe alcalino entre 70 e 75°C por aproximadamente 10 minutos. Logo a seguir as amostras eram lavadas com água deionizada e realizado o teste de quebra-d'água, para verificar se o desengraxe tinha sido bem-sucedido. Na ausência de gotas d'água no corpo de prova este era secado com jato de ar quente (soprador térmico) e a seguir guardadas no dessecador para posterior realização dos ensaios. Na figura 11 a seguir pode-se observar a sequência esquematicamente.

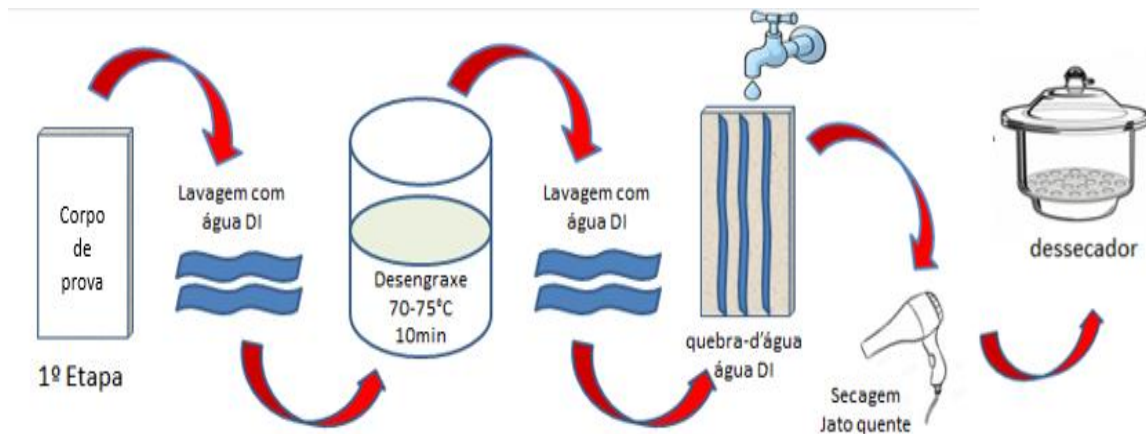


Figura 11. Sequência de etapas realizadas para preparar superfície do substrato para posterior revestimento. Imagem criada pela autora.

4.1.4 Obtenção do Revestimento.

Os corpos de prova, após limpos e desengraxados, foram submetidos ao processo de revestimento, onde mergulharam-se as amostras na solução de conversão preparada anteriormente. O processo foi realizado no dip-coating (livre de tremores, maior exatidão no tempo de imersão e sem movimentação do corpo de prova) com velocidade de

entrada e de saída de imersão de $7\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (4). O equipamento utilizado é visualizado na Figura 12.



Figura 12. Foto do dip-coating do laboratório - LACOR-UFRGS.

Alguns parâmetros foram variáveis, como mostra a figura 10. Entretanto, a concentração de Titânio e o tempo de imersão foram mantidos constantes para todos os revestimentos, baseado no trabalho de conclusão de curso realizado anteriormente pela autora, aonde o valor ótimo encontrado para a concentração foi de 3 mM e o valor de tempo de imersão foi o máximo, 600 segundos (7). Dois ácidos foram utilizados, o ácido ascórbico e o ácido cítrico, sua escolha foi principalmente por facilidade de obtenção e preço acessível. As concentrações dos ácidos variaram entre 3 mM e 18 mM, assim como também o pH foi uma variável importante e a faixa de trabalho foi entre 2,5 e 5,5 (Figura 10). Os valores de pH foram escolhidos com base nos diagramas de Pourbaix (60).

Após realizada a deposição do revestimento, cada corpo de prova foi lavado com água deionizada e secado com jato de ar quente. A seguir o teste de quebra-d'água foi realizado novamente e as amostras eram guardadas no dessecador até realizar os próximos ensaios.

Tanto para as peças de aço galvanizado como para as peças de aço carbono, foram realizados três revestimentos sem adição de redutor e uma peça de cada substrato foi mantida sem revestimento algum, para posterior comparação com as amostras preparadas para o trabalho.

4.1.5 Medidas de ORP de cada solução.

As medidas de ORP (Potencial REDOX) informam a tendência de uma espécie de adquirir elétrons, ou seja, de ser reduzida. Ao utilizar agentes redutores na solução é de se esperar que este potencial diminua. Por este motivo este potencial foi verificado para cada solução de conversão, variando as concentrações de redutor e os valores de pH.

4.2 Projeto de experimento.

Para a realização dos ensaios foi utilizado um projeto de experimento que, diferente do método tradicional e mais conhecido de “triplicata”, acaba diminuindo a quantidade de amostras necessárias e reduzindo o tempo, contudo mantém a significância e confiança do experimento. É uma ferramenta de estatística que cria uma metodologia para organizar experimentos. O método otimiza um sistema e fornece como resposta resultados diferentes ao realizar a modificação dos parâmetros do processo.

São adicionados três tipos diferentes de parâmetros de entrada, os parâmetros que se desejam alterar durante as análises, os parâmetros constantes que permaneceram iguais durante todo o processo, e o parâmetro ruído. O ruído pode ser mensurado por ser uma resposta do sistema.

São necessárias quatro etapas para realizar o projeto de experimento. A primeira delas é o planejamento de experimento, que será feito respeitando certa organização estatística. Em seguida, a execução do projeto, seguida pela análise de resultados, que é a principal etapa do projeto por exigir um alto entendimento das respostas evidenciada por cada fator controlado. Ao utilizar esta ferramenta da estatística para análises, o resultado obtido terá uma interpretação diferente dos diversos fatores que afetam o

resultado. A seguir e por último, é feita a otimização do sistema, com o intuito de maximizar o desempenho dos mesmos, a partir de múltiplas comparações de medidas, as quais podem ser feitas por métodos diversos, como exemplo pode-se citar o método Turkey ou o método Duncan. (61)

O software estatístico Minitab® 18 (versão em espanhol) foi o escolhido para realizar este projeto de experimento. A ferramenta estatística para o planejamento do experimento foi o DOE, o qual apresenta formas diferentes de organizar os experimentos, como por exemplo fatorial, Taguchi, mistura ou a superfície de resposta. Este último foi escolhido no trabalho.

Para este trabalho foram necessários 2 projetos, um para o aço carbono e outro para o aço galvanizado. Ambos apresentam dois fatores contínuos (pH da solução e concentração do ácido). Os fatores contínuos são os que irão variar no projeto e seu intervalo de valores é contínuo (exemplo: intervalo numérico). Os fatores categóricos do experimento foi o tipo de ácido, onde a escolha foi a utilização de ácido ascórbico ou de ácido cítrico. É dito categórico pela possibilidade de ser um evento ou outro, não há intervalo numérico contínuo. Estes níveis escolhidos têm como base a literatura e trabalhos anteriores já realizados na área e também alguns estudos preliminares feitos no laboratório. A seguir, na tabela 2, pode-se observar os fatores e níveis empregados em cada projeto e para cada tipo de aço. A tabela serve para ambos os tipos, pois o projeto experimento é idêntico, somente mudam as respostas, além do substrato utilizado

Tabela 2. Fatores empregado, níveis de cada um e identificação do tipo de fator.

Fatores	Nível baixo	Nível alto	Tipo de fator
pH	2,5	5,5	Contínuo
[Ac]	3 mM	18 mM	Contínuo
Tipo de ácido	ácido cítrico	ácido ascórbico	Categórico

Dentro do DOE foi selecionado uma superfície de resposta, e dentro dela foi escolhido o desenho central composto com determinados valores de réplica, blocos, fatores, etc. A figuras 13 mostra os parâmetros de superfície de resposta para os substratos, sendo que tanto o aço carbono como o aço galvanizado apresentam o mesmo

desenho de projeto. A blocagem do experimento foi feita já que se tornou inviável a reprodução de todos os ensaios sob as mesmas condições experimentais, como por exemplo temperatura do dia, umidade do ar entre outros. Foram feitos então dois blocos e as peças foram realizadas em dois dias diferentes. Estes blocos utilizados nos projetos de experimento permitem minimizar vícios e erros resultantes devido a fatores e influências externas sobre o experimento.

Diseño central compuesto			
Resumen del diseño			
Factores:	3	Réplicas:	1
Corridas base:	28	Total de corridas:	28
Bloques base:	2	Total de bloques:	2
$\alpha = 1,41421$			
Factorial de dos niveles: Factorial completo			
Tipos de puntos			
Puntos del cubo:	8		
Puntos centrales en el cubo:	6		
Puntos axiales:	8		
Puntos centrales en axial:	6		

Figura 13. Parâmetros de superfície de resposta para o aço carbono e para o aço galvanizado. (Versão em espanhol)

Cada substrato apresenta uma tabela onde é possível visualizar o valor atribuído a cada amostra, tanto de pH como de concentração e qual ácido será utilizado, se ascórbico ou cítrico. Tabela 3 evidencia os valores para o substrato de aço carbono e a tabela 4 para o substrato de aço galvanizado.

Tabela 3. Número de amostras proposta em base ao desenho escolhido para o projeto, seus respectivos valores de pH, concentração do ácido e qual será o mesmo adicionado à solução de conversão para cada corrida. As corridas representam cada amostra preparada sobre Aço Carbono.

<i>Corrida</i>	<i>Bloco</i>	<i>pH</i>	<i>[ácido] mM</i>	<i>Tipo de ácido</i>
1	2	4,00	10,5	ascórbico
2	2	2,50	10,5	cítrico
3	2	5,50	10,5	ascórbico
4	2	2,50	10,5	ascórbico
5	2	4,00	10,5	cítrico
6	2	4,00	10,5	ascórbico
7	2	4,00	10,5	cítrico
8	2	4,00	18,0	cítrico
9	2	4,00	3,0	cítrico
10	2	4,00	3,0	ascórbico
11	2	5,50	10,5	cítrico
12	2	4,00	10,5	cítrico
13	2	4,00	18,0	ascórbico
14	2	4,00	10,5	ascórbico
15	1	5,06	15,8	ascórbico
16	1	4,00	10,5	ascórbico
17	1	4,00	10,5	ascórbico
18	1	2,94	15,8	cítrico
19	1	5,06	15,8	cítrico
20	1	5,06	5,2	ascórbico
21	1	4,00	10,5	cítrico
22	1	4,00	10,5	ascórbico
23	1	2,94	5,2	ascórbico
24	1	4,00	10,5	cítrico
25	1	5,06	5,2	cítrico
26	1	2,94	5,2	cítrico
27	1	2,94	15,8	ascórbico
28	1	4,00	10,5	cítrico

Tabela 4. Número de amostras proposta em base ao desenho escolhido para o projeto, seus respectivos valores de pH, concentração do ácido e qual será o mesmo adicionado à solução de conversão para cada corrida. As corridas representam cada amostra preparada sobre Aço Galvanizado.

<i>corrida</i>	<i>bloco</i>	<i>pH</i>	<i>[ácido]mM</i>	<i>Tipo de ácido</i>
1	1	2,94	5,2	<i>cítrico</i>
2	1	5,06	15,8	<i>ascórbico</i>
3	1	2,94	15,8	<i>cítrico</i>
4	1	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
5	1	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>
6	1	2,94	15,8	<i>ascórbico</i>
7	1	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
8	1	5,06	5,2	<i>ascórbico</i>
9	1	5,06	5,2	<i>Cítrico</i>
10	1	2,94	5,2	<i>ascórbico</i>
11	1	5,06	15,8	<i>Cítrico</i>
12	1	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
13	1	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>
14	1	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>
15	2	4,00	18,0	<i>Cítrico</i>
16	2	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>
17	2	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
18	2	4,00	18,0	<i>ascórbico</i>
19	2	2,50	10,5	<i>Cítrico</i>
20	2	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
21	2	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>
22	2	5,50	10,5	<i>ascórbico</i>
23	2	2,50	10,5	<i>ascórbico</i>
24	2	4,00	10,5	<i>Cítrico</i>
25	2	4,00	3,0	<i>Cítrico</i>
26	2	4,00	3,0	<i>ascórbico</i>
27	2	5,50	10,5	<i>Cítrico</i>
28	2	4,00	10,5	<i>ascórbico</i>

Após a preparação destas tabelas, devem ser adicionados os valores das variáveis de resposta. As escolhidas para o aço carbono foram o ORP, as impedâncias em 1h e 48 h de exposição à solução de NaCl 0,1 M, assim como também o OCP em 1 h e 48 h. Já para as amostras de aço galvanizado o estudo foi mais aprofundado, devido ao trabalho anterior realizado pela autora. Então as variáveis de resposta foram o ORP, a impedância em 1h, 48h e 72h de exposição à solução de NaCl 0,1 M, além do OCP em 1 h e a câmara úmida.

4.3 Ensaios de resistência à corrosão.

Dois ensaios eletroquímicos foram empregados para ambos os substratos. O Potencial de Circuito Aberto (OCP) e a Impedância Eletroquímica (EIE). O potenciostato Autolab PGSTAT 302 permitiu estes dois ensaios e para a análise dos valores obtidos de resistência das camadas, foi empregado o NOVA 1.11 (software). Também foi utilizado o ensaio de câmara úmida para o substrato de aço galvanizado.

4.3.1 Potencial de Circuito Aberto.

Esta medida, OCP, é um dos principais parâmetros na análise de corrosão. O estado estacionário de uma amostra em circuito aberto, é conhecida graças a esta medida. Este valor permite estudar a tendência que um revestimento possui de ser mais ou menos protetor sobre um determinado substrato.

Quando um material é exposto a ação de um eletrólito em um determinado intervalo de tempo, o potencial que este material alcança será definido como potencial de circuito aberto. Porém estes valores de potencial, com o decorrer do tempo, vão variar enquanto continuar a exposição com o eletrólito. Ao ocorrer a interação entre o eletrólito e os elementos do material, acontece uma transformação destes pela ação do eletrólito. A transformação pode ser degenerativa do material como é o caso das camadas porosas de óxido, ou podem ser protetoras como ocorre na passivação.

Para esta análise foi necessária uma célula convencional, de três eletrodos. O eletrodo de referência empregado foi o de prata (Ag/AgCl), o contra eletrodo de platina e a peça a ser analisada como eletrodo de trabalho. A superfície de contato entre a amostra e o eletrólito foi de 0,63 cm², o eletrólito utilizado era uma solução de NaCl 0,1 M com pH 5. Para evitar interferências externas de sinal empregou-se uma gaiola de Faraday. Os valores de OCP foram medidos por intervalo de 1 hora de imersão na solução, após ter deixado as peças por uma hora em repouso dentro da solução, a frequência de aquisição foi de 1 Hz. Uma foto do experimento encontra-se na figura 14.

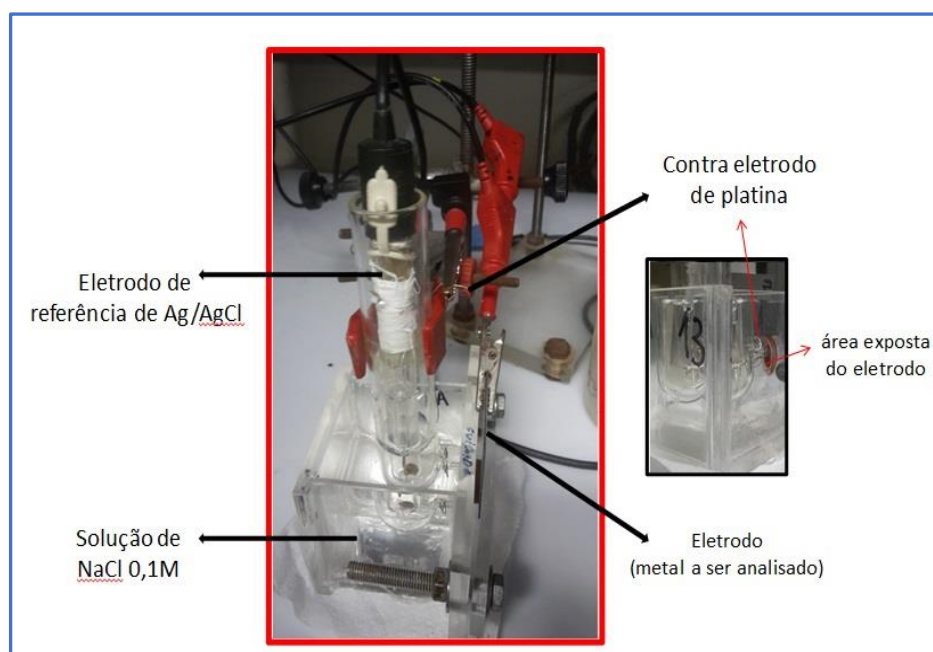


Figura 14. Célula eletrolítica com eletrodos e solução empregada nos ensaios de OCP e Espectroscopia de Impedância Eletrônica (7).

4.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A impedância de um sistema está vinculada à relação temporal que existe entre a corrente e o potencial. Portanto, a impedância (z) se define como a relação entre a corrente (i) e o potencial (E): $E(t) = Z \cdot i(t)$.

A resposta de um sistema que ocorre quando o mesmo sofre uma perturbação de amplitude pequena, pode ser tanto em potencial como em corrente. Entretanto a perturbação em potencial é mais utilizada, pois a mesma ocorre de maneira mais rápida

quando comparada a perturbações na corrente. A variação de resposta analisada como corrente é menor quanto menor for a amplitude de potencial.

A impedância é a capacidade que um circuito possui de resistir à passagem de uma corrente elétrica, assim como ocorre numa resistência. Entretanto a diferença principal entre impedância e resistência é que a impedância é dependente da frequência, o que não ocorre na resistência, e não tem sinais de potencial e de corrente em fase um com o outro. Existem dois tipos de resposta. Quando a corrente e o potencial não se encontram em fase, então o sistema possui características indutivas ou capacitivas e a impedância irá apresentar um componente imaginário. Ou quando a corrente e o potencial não apresentam diferenças de fase, assim a impedância possui somente um componente real e apresentará características resistivas (62).

Comumente as medidas realizadas de impedância são representadas pelos diagramas de Nyquist ou Bode. Na figura 15 tem-se a representação de Nyquist que consiste em um semicírculo com centro $R_e + 0,5R_p$ e raio $0,5R_p$ sobre o eixo Z' , representando a parte real e o eixo Z'' que representa a parte imaginária. R_p representa a resistência de polarização, já R_e é a resistência do eletrólito. Os valores de menor frequência (ω) estão representados do lado direito do gráfico, onde ω é zero é possível encontrar o ponto $R_e=R_p$ sobre o eixo Z' (real), com o aumento da frequência os pontos irão se deslocar para a esquerda alcançando o valor máximo de frequência ($\omega_{m\acute{a}x}$). Após alcançar este valor máximo de frequência a mesma tende a se aproximar novamente do eixo Z' até o ponto R_e .

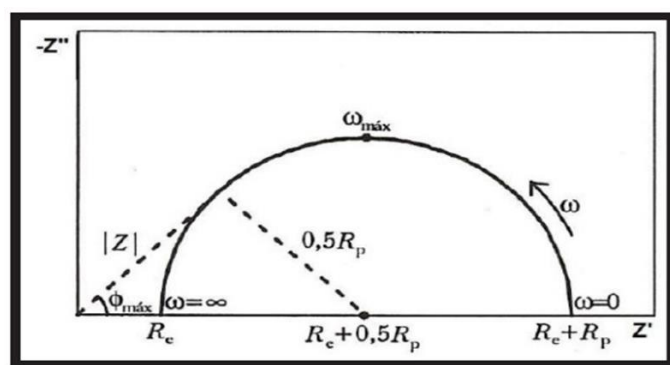


Figura 15. Diagrama de Nyquist (62).

As mesmas células, os mesmos eletrodos e contra eletrodo do ensaio de OCP foi utilizado para estudar a impedância. A temperatura utilizada para este ensaio foi a temperatura ambiente, a frequência variava na faixa de 10^5 a 10^{-2} Hz para o caso de aço galvanizado e de 10^3 a 10^{-2} Hz para o aço carbono. O sinal senoidal determinado foi de 10 mV e os sistemas foram monitorados por 1 h e 48 h (aço carbono) e 1h, 48 h e 72 h (aço galvanizado) de imersão no eletrólito.

4.3.3 Ensaio de câmara úmida.

Estes ensaios foram realizados nas dependências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), onde o ensaio é acreditado pelo CGCRE (INMETRO). O objetivo foi simular um ambiente com umidade controlada. A norma ABNT NBR 8095:1983 foi empregada, onde a umidade deve ser 100% e a temperatura de 40°C.

Para avaliação da corrosão específica e o aspecto da corrosão, foi utilizado o critério do laboratório (LACOR) onde: branco (B), vermelho (V), verde (Vd) representam a cor dos produtos de corrosão. O grau de corrosão é avaliado como: perfeito (0), pontos em áreas localizadas (1), pontos em geral (2), áreas localizadas (3), parcial com pontos e áreas (4) e total (5). Neste caso as peças foram colocadas até a aparição da corrosão branca em áreas localizadas, ou seja, B1.

Este ensaio foi realizado somente para as peças galvanizadas. Para melhor caracterização foi utilizada a metade de cada peça ensaiada anteriormente e colocada dentro da câmara úmida. O tempo máximo de exposição foi de 4096 horas (aprox. 171 dias).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo a seguir abordará os resultados obtidos dos parâmetros analisados mediante dos ensaios empregados e utilizando o modelo e software já apresentados anteriormente. Logo os parâmetros ótimos serão comparados com o branco (amostras sem revestimento) e também com amostras que possuem o revestimento sem agente redutor na solução de conversão. Os valores determinados para as amostras revestidas, porém sem agente redutor, foi de pH= 4.6, [Ti]= 3 mM e tempo de imersão de 600 s (valores ótimos obtidos no trabalho de conclusão) (7).

A análise foi feita sobre a variância (DOE) para as variáveis de respostas estudadas. O p Valor está relacionado com o Teste F e o mesmo pode ser empregado para verificar se algum fator possui efeito significativo na resposta do sistema. Quando o p Valor de um determinado fator for menor que o nível de significância, então este tem efeito significativo sobre a resposta. Neste trabalho foi adotado o nível de significância de 0,05 para o p Valor.

Nas tabelas 5 e 6 estão representados os valores numéricos obtidos para cada amostra na análise com aço carbono e com aço galvanizado, respectivamente. O valor (em horas) utilizado para a câmara úmida na análise sobre aço galvanizado, está relacionado as horas em que a amostra demora para apresentar a primeira corrosão branca.

Tabela 5. Valores obtidos para cada ensaio nas amostras trabalhadas com aço carbono.
 OCP= Potencial de circuito aberto, Z= Impedância, ORP= Potencial de redução.

amostra	ORP (V) (sol. conversão)	Z (Ω) 1 hora	Z (Ω) 48 horas	OCP (V) 1 hora
1	0,14	413,697	615,818	-0,638279
2	0,46	521,325	485,400	-0,672528
3	0,11	465,667	548,657	-0,671451
4	0,20	507,456	701,547	-0,644850
5	0,35	504,680	622,203	-0,663930
6	0,14	540,519	546,813	-0,676580
7	0,35	436,304	481,559	-0,647020
8	0,38	453,683	568,514	-0,664459
9	0,37	470,412	506,283	-0,673259
10	0,22	486,712	614,666	-0,660175
11	0,32	546,891	570,156	-0,655463
12	0,35	641,058	655,919	-0,660812
13	0,38	498,358	523,740	-0,674159
14	0,14	564,521	661,837	-0,668042
15	0,16	436,732	521,721	-0,652783
16	0,14	565,050	200,065	-0,628508
17	0,14	415,375	468,664	-0,642251
18	0,47	485,583	618,986	-0,624429
19	0,41	573,094	590,681	-0,644721
20	0,21	576,967	579,670	-0,676553
21	0,35	444,658	432,997	-0,655319
22	0,14	417,818	616,807	-0,655241
23	0,29	493,435	614,155	-0,664354
24	0,35	428,509	514,642	-0,643834
25	0,44	439,351	508,841	-0,664383
26	0,50	453,504	526,598	-0,636475
27	0,22	407,059	620,660	-0,620463
28	0,35	410,883	475,569	-0,636027
branco	0,43	538,910	536,547	-0,645780
Ti 1	0,40	522,835	604,625	-0,648437
Ti 2	0,40	577,561	616,346	-0,623108
Ti 3	0,40	625,966	744,670	-0,617706

Tabela 6. Valores obtidos em para cada ensaio nas amostras trabalhadas com aço galvanizado. OCP= Potencial de circuito aberto, Z= Impedância, ORP= Potencial de redução.

Amostra	ORP (V) (sol. conversão)	Z (Ω) 1 hora	Z (Ω) 48 horas	Z (Ω) 72 horas	OCP (V) 1hora	Câmara Úmida (hs)
1	0,48	1468,01	313,709	506,334	-0,955	528
2	0,17	4387,28	809,671	874,622	-0,968	984
3	0,48	785,7	484,037	692,006	-0,979	528
4	0,36	2034,77	330,273	454,751	-0,983	528
5	0,13	3218,84	1274,98	580,967	-0,957	624
6	0,22	2185,94	417,545	374,184	-0,972	1840
7	0,36	793,258	373,507	489,253	-0,981	312
8	0,2	2150,36	632,494	396,083	-0,955	984
9	0,42	990,875	354,095	543,376	-0,989	2536
10	0,27	4115,13	1401,57	1157,73	-0,963	984
11	0,41	305,56	396,111	558,815	-0,989	3952
12	0,36	1247,58	352,295	406,03	-0,991	504
13	0,13	4216,11	691,839	530,984	-0,955	2728
14	0,13	2121,25	936,481	484,352	-0,995	3952
15	0,38	1188,6	394,903	498,089	-0,984	312
16	0,13	6152,02	363,593	432,078	-0,957	2488
17	0,36	2709,14	385,704	480,395	-0,982	3952
18	0,15	10871,5	494,382	452,247	-0,961	1368
19	0,44	7283,43	321,338	426,621	-0,971	2728
20	0,36	2965,99	374,013	383,81	-0,988	984
21	0,13	7109,85	381,257	328,356	-0,957	1056
22	0,11	3839,18	359,151	385,064	-0,957	3784
23	0,2	1733,33	377,902	503,254	-0,969	1840
24	0,36	2406,25	385,004	451,113	-0,98	1056
25	0,38	1157,99	403,144	406,54	-0,978	3952
26	0,21	9145,58	2229,81	580,95	-0,953	4624
27	0,31	2613,52	401,669	523,854	-1,001	2416
28	0,31	1194,51	362,179	469,404	-0,978	4096
<i>Branco</i>	0,52	464,081	317,482	395,1591	-0,984	312
<i>Ti 1</i>	0,49	826,406	414,6	451,906	-0,976	4096
<i>Ti 2</i>	0,49	826,211	444,535	447,366	-0,96	4096
<i>Ti 3</i>	0,49	343,173	401,441	519,509	-0,977	4096

5.1 Análise para o aço carbono.

5.1.1 Análises sobre Potencial de Redução (ORP).

O projeto experimento realizado neste substrato de aço carbono, lançou três p Valores abaixo de 0,05. Para as variáveis de C (tipo de ácido), B² (concentração de ácido)² e A (pH) é possível observar no gráfico da figura 16 que os valores estão acima de 2,10 o que representa que estes possuem níveis de significância relevantes sobre a resposta do sistema. Os valores de p Valor podem ser visualizados na Tabela 7.

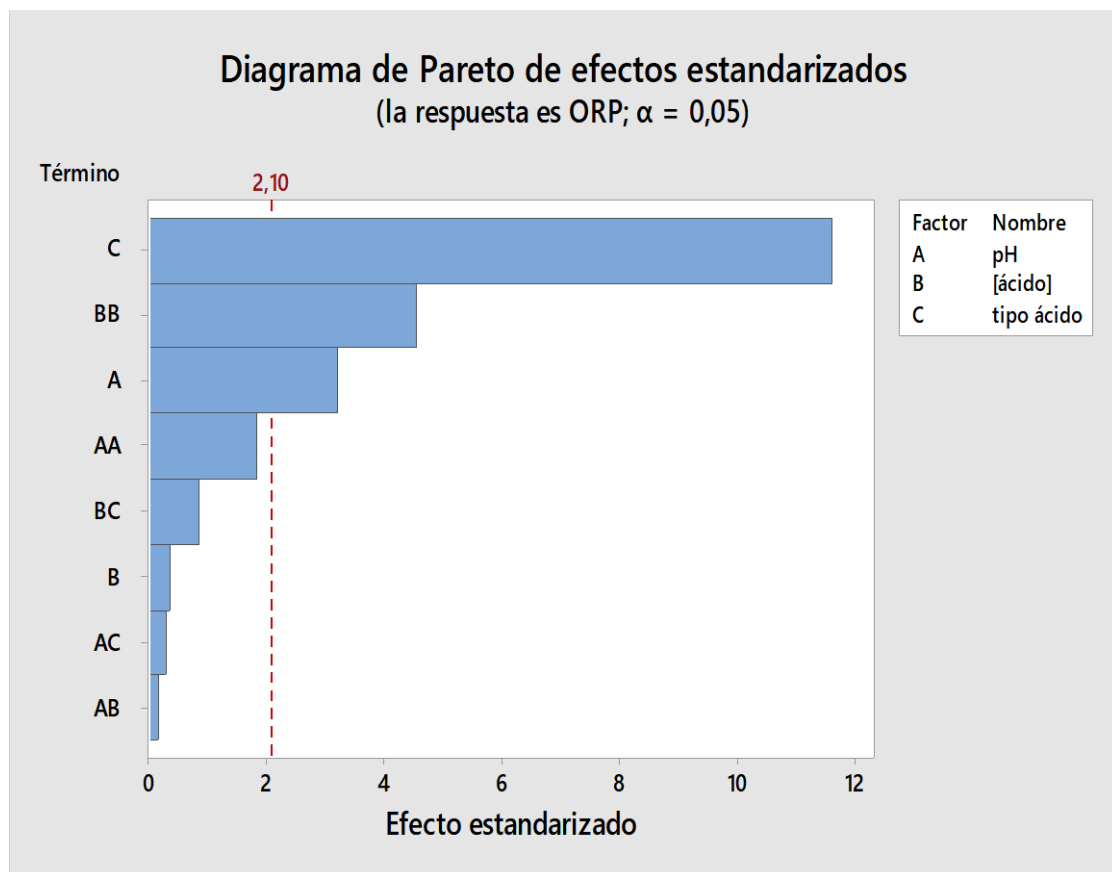


Figura 16. Gráfico do efeito das variáveis sobre a resposta ORP. Onde A=pH, B= concentração do ácido, C=tipo do ácido.

Tabela 7. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: ORP vs. Blocos, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço carbono.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	0,021409	0,021409	10,17	0,005
[ácido]	1	0,000228	0,000228	0,11	0,746
tipo ácido	1	0,284014	0,284014	134,88	0,000
pH*pH	1	0,007067	0,007067	3,36	0,084
[ácido]*[ácido]	1	0,043667	0,043667	20,74	0,000
pH*[ácido]	1	0,000050	0,000050	0,02	0,879
pH*tipo ácido	1	0,000161	0,000161	0,08	0,785
[ácido]*tipo ácido	1	0,001447	0,001447	0,69	0,418
Total	27	0,395943			

Para a variável pH foi obtido o p Valor 0,005, para o tipo de ácido e a concentração de ácido ao quadrado ([ácido]* [ácido]) o p Valor obtido foi abaixo de 0,0005. O valor empregado de ORP foi obtido na solução de conversão pronta, anterior à realização do revestimento de conversão, portanto os valores obtidos não dependem do substrato e sim da composição das soluções de conversão.

Ao analisar este resultado (ORP) é necessário lembrar do Diagrama de Pourbaix, onde os valores mais negativos do diagrama evidenciam maior faixa para produção de íons de titânio e conseqüentemente maior probabilidade de produção do revestimento. Assim, ao analisar a figura 17, evidencia-se que os melhores valores (mais baixos) foram obtidos com o ácido ascórbico. Também é possível observar o efeito da concentração de ácido, onde valores intermediários lançaram valores mais baixos de ORP, aproximadamente em uma concentração de 10 mM. Já no pH o valor próximo a 4,9 ou 5 se tornou o melhor nesta análise.

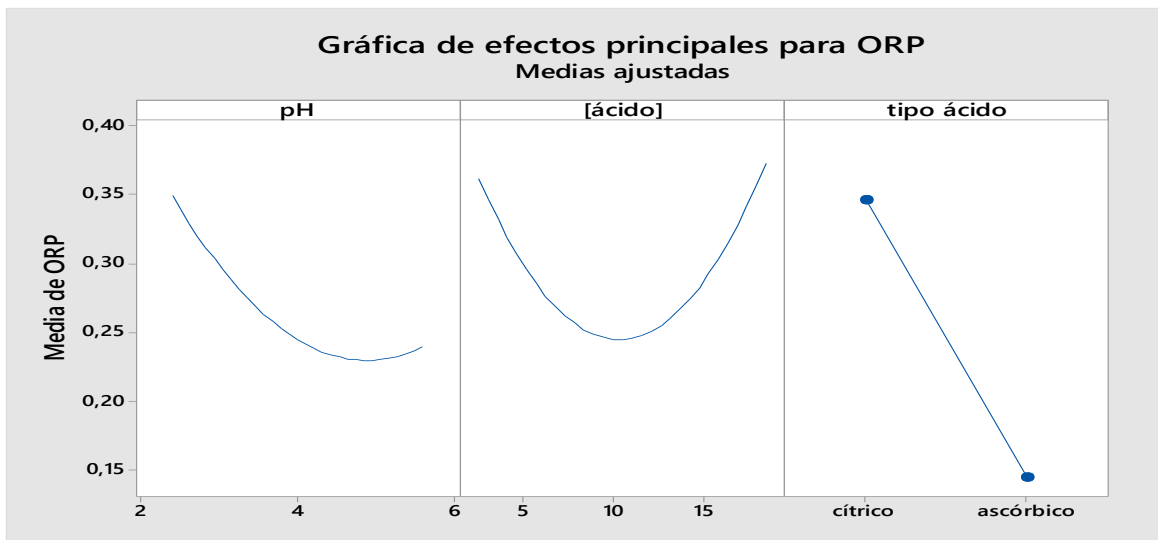


Figura 17. Gráfico dos efeitos principais (pH, tipo de ácido e [ácido]) para o potencial de redução (ORP). As concentrações de ácido estão representadas em mmol e as de ORP em Volts.

O gráfico de contorno de superfície para o ORP relaciona o pH com a concentração do ácido para cada um dos ácidos. Nas figuras 18 e 19 se observa o degradê de cores, do vermelho mais claro (menores valores de potencial) até valores mais escuros (valores maiores de ORP). Evidencia-se então o melhor resultado para o ácido ascórbico, onde os tons de vermelho são mais claros. Entretanto, em questão de parâmetros, observa-se um comportamento similar para ambos os ácidos, já que é fácil perceber a obtenção de melhores resultados em concentrações de ácido próximas a 10 mmol e pH entre 4,5 e 5,0. Resultados inferiores ou superiores a estes valores aumentam significativamente o ORP.

Para outros valores analisados o projeto de experimento não obteve p valores inferiores a 0,05, portanto não possuem significância.

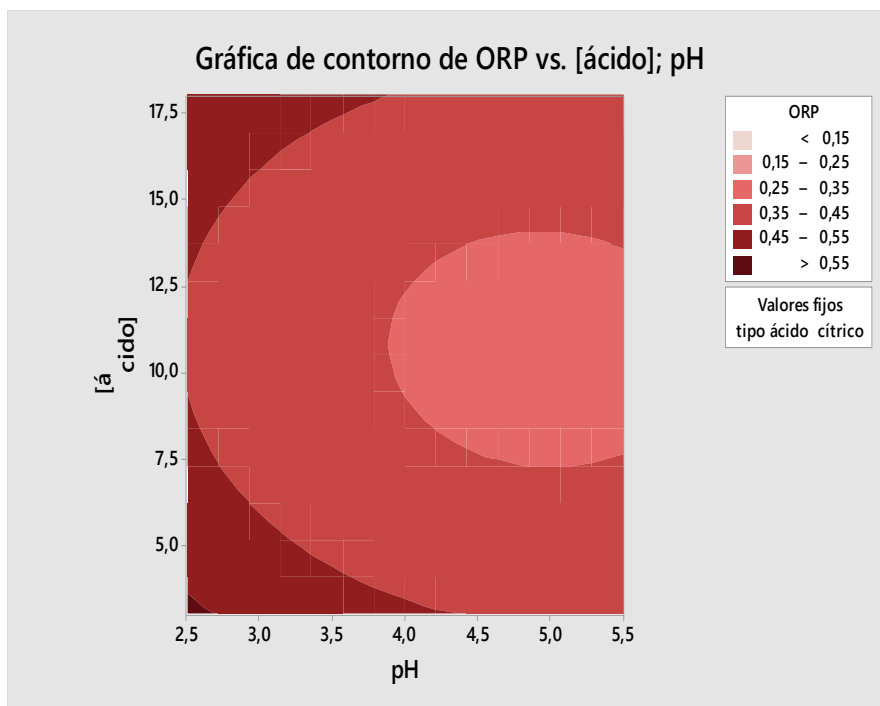


Figura 18. Gráfico de contorno para medições de ORP em relação às variáveis concentração de ácido e pH para o Ácido Cítrico. Concentrações de ácido em mmol e de ORP em Volts.

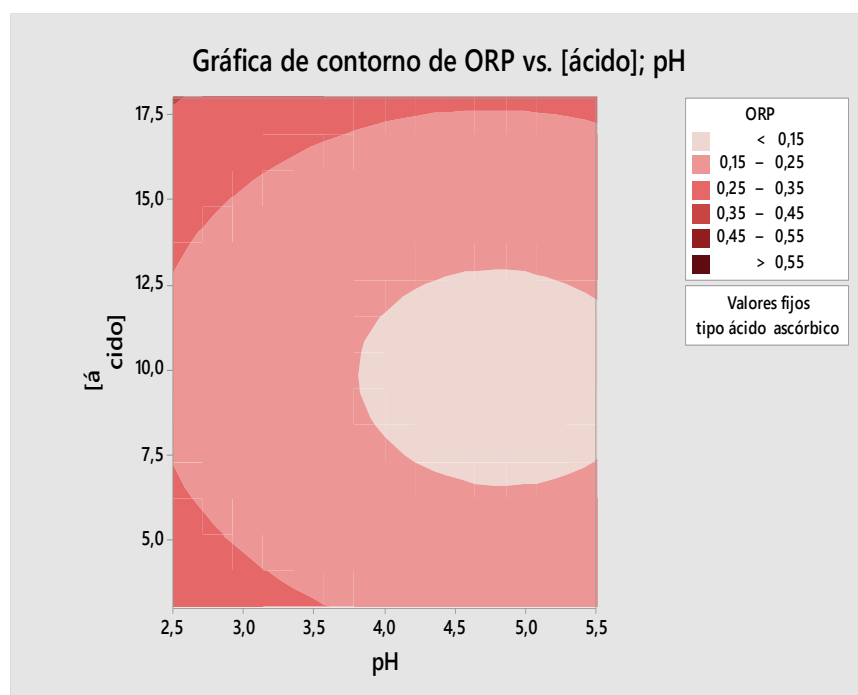


Figura 19. Gráfico de contorno para medições de ORP em relação às variáveis concentração de ácido e pH para o Ácido Ascórbico. Concentrações de ácido em mmol e de ORP em volts.

5.1.2 Análises para Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A seguir foram analisadas as impedâncias obtidas para cada amostra testada de forma direta, já que o projeto experimento não mostrou p-Valores significativos. Como o gráfico de Nyquist não permite diferenciar de forma correta os resultados, optou-se por graficar em forma de coluna os resultados obtidos (parte real da impedância) em função do tempo para duas frequências diferentes (1,0 Hz e 0,1Hz), e assim comparar os ensaios realizados para 1 hora e para 48 horas. Estes gráficos comparam os valores de Z' ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) obtidos em cada ensaio para uma mesma frequência (figura 20 e figura 21).

Foi possível observar, durante os ensaios que a coloração da solução foi mudando com o decorrer do ensaio, tornando esta mais laranja, em alguns casos a coloração era tão forte que não permitia visualizar a peça dentro da solução. Isto ocorre devido a presença de íons de Fe na solução produzida pelo aço carbono em contato com NaCl que possui uma coloração alaranjada (pela presença de Fe) e se solta da superfície com o decorrer do ensaio.

Ao observar o resultado obtido com a amostra sem revestimento (somente aço carbono) em ambas frequências (figura 20 e figura 21), ocorre um aumento na resistência no ensaio a 1 hora e logo uma queda brusca de resistência para o ensaio de 48 horas. Isto é provocado pelo desprendimento da camada de óxido formada na superfície, que com o decorrer do tempo se solta e não funciona mais como barreira (diminuindo a resistência).

O comportamento da camada de óxido muda ao analisar as outras amostras ensaiadas (figura 20 e figura 21). Quando observamos as três amostras em triplicata, que emprega somente o aço carbono com revestimento de nanocerâmico de titânio a resistência tende a aumentar com o decorrer do tempo, mostrando assim que a camada de óxido acaba permanecendo mais tempo na superfície e continua protegendo a peça. Vale ressaltar também que a resistência aumenta quando comparadas frequências diferentes. A menores frequências (tempo de ensaio maior) a resistência tende a ser maior. Para todas as amostras ensaiadas, a resistência aumenta com a diminuição de frequência, ou seja, com o aumento do tempo de transcorrido o ensaio, independente do

ensaio ser para impedância de 1h ou de 48hs. Isto é possível de observar comparando os valores máximos de impedância dos dois gráficos a seguir (figura 20 e figura 21).

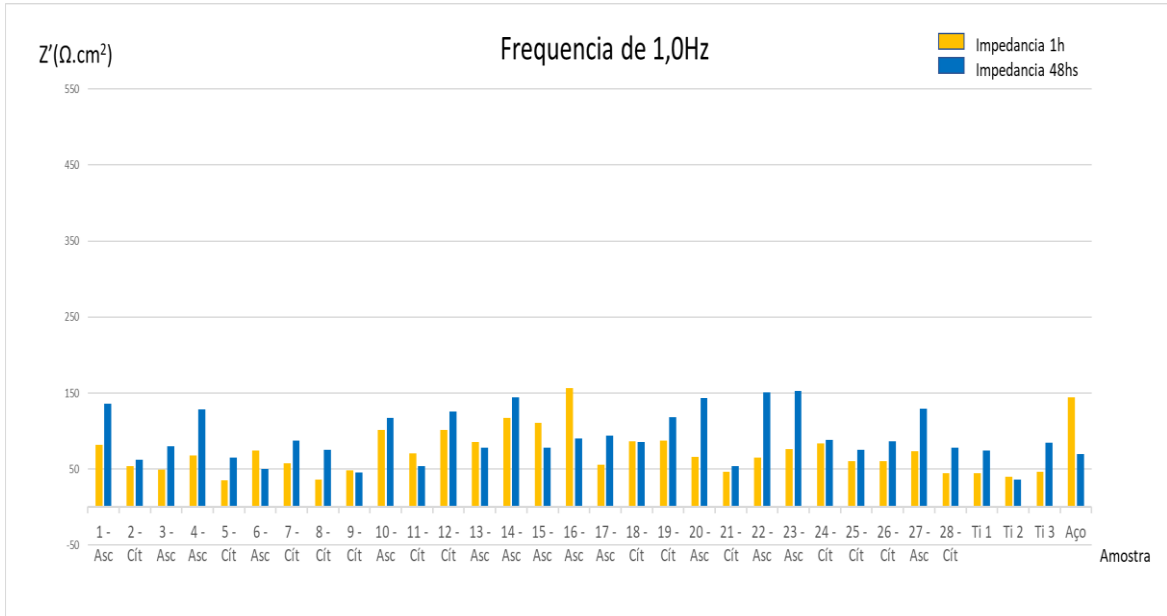


Figura 20: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1h e 48hs) numa mesma frequência (1,0Hz)

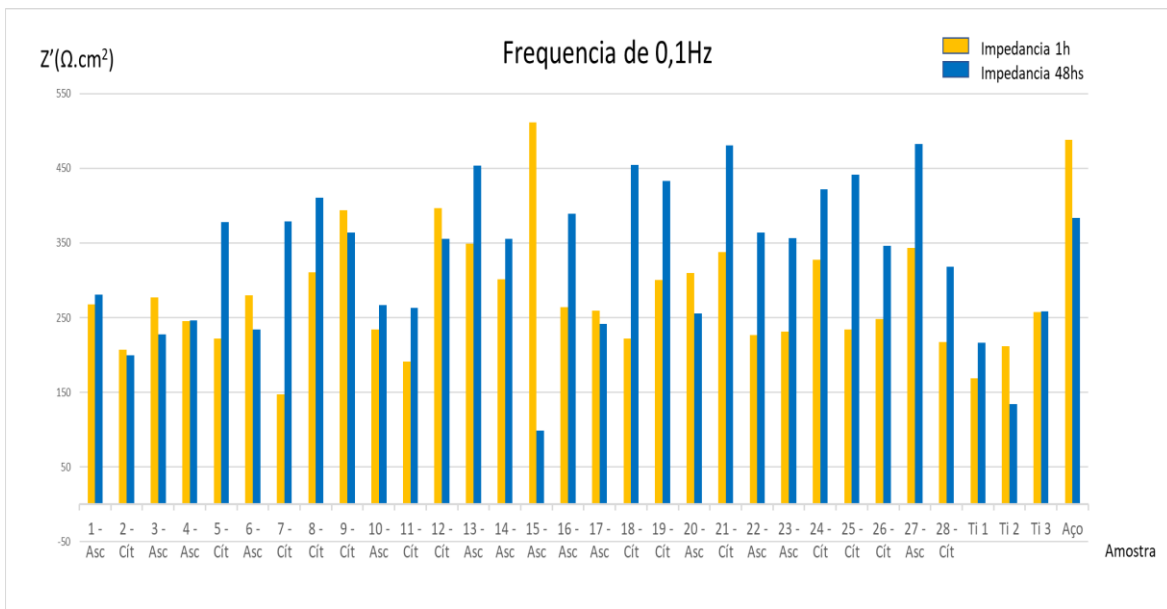


Figura 21: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1h e 48hs) numa mesma frequência (0,1Hz)

Ao comparar a utilização dos dois ácidos numa mesma frequência de 0,1 Hz (figura 22 e 23), se evidencia uma maior resistência das peças que possuem ácido ascórbico na solução frente as que possuem ácido cítrico na solução. Ao comparar os tempos de impedância para cada amostra, também fica evidente que nas amostras que foi adicionado o ácido ascórbico ocorre uma maior tendência ao aumento de resistência nos ensaios de 48 hs. Das 14 amostras analisadas com ácido ascórbico 11 evidenciam um aumento na resistência para impedâncias a 48h numa mesma frequência, já nas amostras contendo ácido cítrico este número cai para 9 de 14 amostras. Assim como também é possível observar que quando ocorre este aumento de resistência para impedâncias de 48hs, estas possuem um aumento maior (maior diferença entre as duas impedâncias da mesma peça) nas amostras empregando ácido ascórbico. Evidenciando então que a camada de oxido que se forma na superfície tende a permanecer mais tempo e proteger mais, quando é empregado o ácido ascórbico na solução. Este resultado poderia ser empregado para analisar futuras amostras com outra camada polimérica (tinta) sobre a testada neste experimento, já que este ácido ajudaria a reter a camada sobre a superfície por mais tempo.

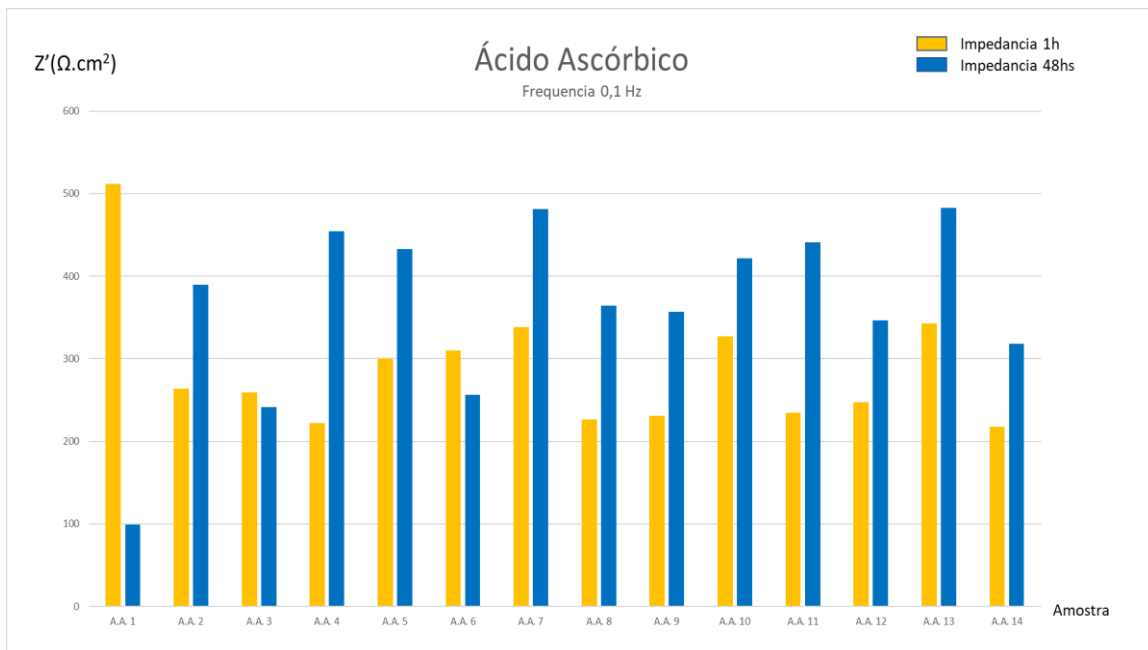


Figura 22: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1h e 48hs) numa mesma frequência (0,1Hz) para as amostras empregando ácido Ascórbico.

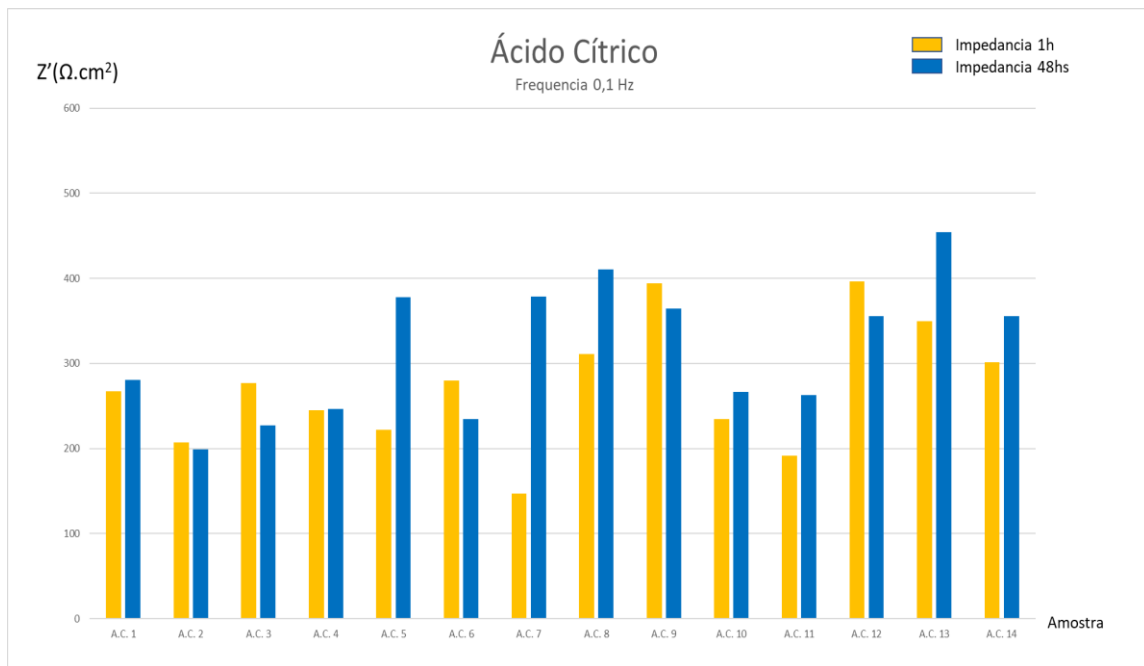


Figura 23: Gráfico de barra comparando dois ensaios de impedância (1h e 48hs) numa mesma frequência (0,1Hz) para as amostras empregando ácido Cítrico.

5.2 Análise para o aço galvanizado.

5.2.1 Análise sobre Potencial de Redução (ORP)

Esta medida de ORP é realizada em solução de conversão, quando o ácido é adicionado à solução contendo hexafluortitânio. Portanto ao adicionar o ácido numa solução contendo hexafluortitânio em concentração e pH igual, podemos perceber que o tipo de ácido, a concentração destes, ou o seu pH poderá interferir no ORP.

No ensaio foram obtidos dois p Valores inferiores a 0,05. O tipo de ácido utilizado e o pH da solução. Portanto, estes dois possuem relevância, o que não ocorreu com a concentração do ácido utilizado. Na tabela 8 estes dois valores estão ressaltados em amarelo. Entretanto a variação do valor de ORP aproximadamente 0,05, valor este muito pequeno.

Tabela 8. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: ORP vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	1,97E-02	1,97E-02	8,9	0,008
[ácido]	1	1,91E-03	1,91E-03	0,86	0,365
tipo ácido	1	3,15E-01	3,15E-01	142,55	0,000
pH*pH	1	4,36E-03	4,36E-03	1,97	0,177
[ácido]*[ácido]	1	9,00E-03	9,00E-03	4,07	0,059
pH*[ácido]	1	1,20E-05	1,20E-05	0,01	0,941
pH*tipo ácido	1	2,77E-04	2,77E-04	0,13	0,727
[ácido]*tipo ácido	1	1,50E-03	1,50E-03	0,68	0,421
Error	18	3,98E-02	2,21E-03		
Falta de ajuste	10	1,82E-02	1,82E-03	0,67	0,726
Error puro	8	2,16E-02	2,70E-03		
Total	27				

Ao avaliar os efeitos principais e significativos do ensaio (pH e tipo de ácido) pode-se observar que os melhores resultados (soluções com menor ORP) foram obtidos quando foi empregado um valor de pH próximo de 5 e utilizando o ácido ascórbico. Fica evidente a grande diferença obtida no ORP quando é utilizado um ácido ou outro. Figura 24.

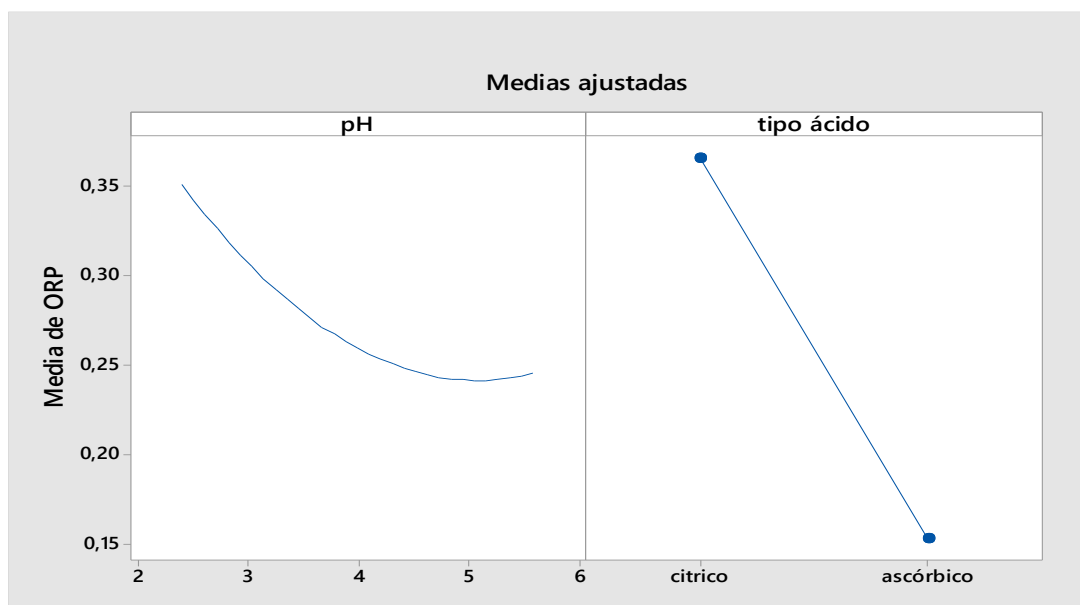


Figura 24. Gráfico dos efeitos principais (pH, tipo de ácido) para o potencial de redução (ORP) sobre substrato de aço galvanizado. Os valores de ORP estão representados em Volts.

O gráfico de contorno para o ORP não foi possível realizar, já que os valores de resposta relevantes não permitem que isto seja possível por ter somente uma variável de resposta categórica e somente uma variável contínua.

Observando a tabela 6, apresentada anteriormente, pode-se notar que os menores valores de ORP ocorreram nas amostras: 5, 13, 14, 16, 21 e 22. Quando estas amostras são comparadas com suas variáveis iniciais é possível observar (tabela 4) que todas elas contêm ácido ascórbico na solução de conversão. É possível destacar também que os valores mais elevados de ORP (próximos aos valores contendo somente hexafluortitanio) ocorreu nas amostras 1, 3, 9, 11 e 19 (tabela 6) que correspondem a soluções de conversão contendo ácido cítrico (tabela 4).

5.2.2 Análise de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Neste ensaio de impedância eletroquímica foram analisados três valores diferentes, a impedância para 1h de ensaio, para 48h e para 72 h em contato com o eletrólito. Os resultados obtidos foram colocados para análise estatística de superfície de resposta, como ocorreu com o ORP, e serão trabalhados segundo seu p Valor.

No ensaio realizado para 1 hora de contato com eletrólito, foi obtido um p Valor significativo (tabela 9). O valor adquirido é uma variável categórica, tipo de ácido, onde o p Valor foi 0,011. Este foi avaliado estatisticamente pelo gráfico fatorial de superfície de resposta, obtendo como resultado o gráfico da figura 25.

Quando é avaliada a impedância procura-se obter valores mais elevados já que representa uma maior resistência à passagem de corrente, portanto quando é analisado o tipo de ácido, no gráfico de efeitos principais (figura 25), torna-se evidente que os melhores resultados ocorreram quando o ácido ascórbico foi empregado. Este ácido além de tornar a solução de conversão mais redutora, também lança valores superiores quando é observada a impedância em 1 hora.

Este resultado concorda com o estudo realizado por Smit et al. (58) onde o efeito de aditivos orgânicos (ácido poliacrílico, álcool polivinílico e polivinilpirrolidona) no

desempenho de revestimentos de conversão à base de titânio teve um desempenho melhor do que os revestimentos sem adição de redutor, na primeira exposição. Neste caso a exposição foi de 1 hora.

Tabela 9. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (1h) vs. Blocos, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	1,18E+06	1,18E+06	0,22	0,644
[ácido]	1	1,27E+05	1,27E+05	0,02	0,879
tipo ácido	1	4,25E+07	4,25E+07	7,93	0,011
pH*pH	1	8,76E+05	8,76E+05	0,16	0,691
[ácido]*[ácido]	1	5,65E+06	5,65E+06	1,05	0,318
pH*[ácido]	1	2,17E+06	2,17E+06	0,40	0,533
pH*tipo ácido	1	7,26E+06	7,26E+06	1,35	0,26
[ácido]*tipo ácido	1	1,04E+06	1,04E+06	0,19	0,665
Error	18	9,65E+07	5,36E+06		
Falta de ajuste	10	7,32E+07	7,32E+06	2,51	0,102
Error puro	8	2,33E+07	2,91E+06		
Total	27				

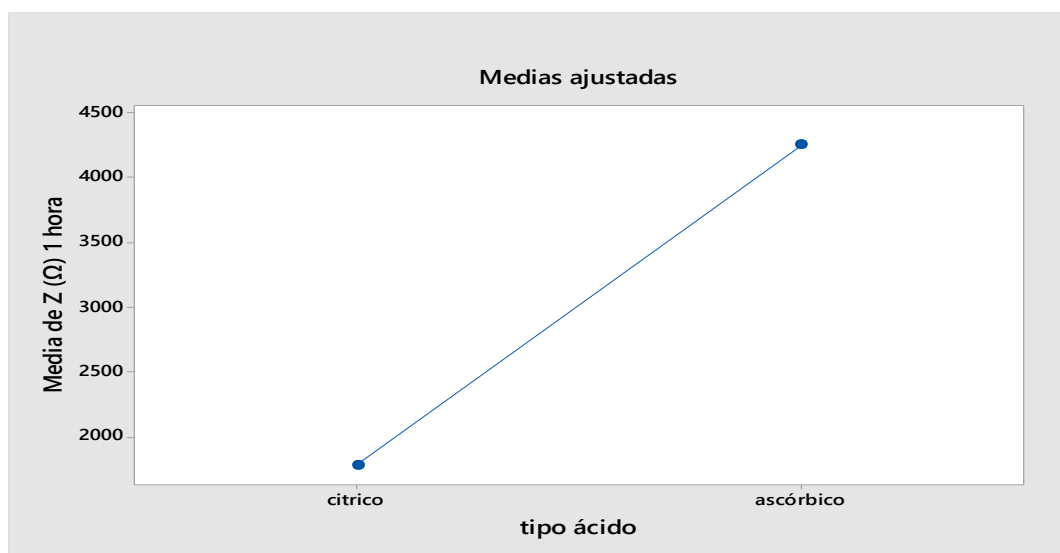


Figura 25. Gráfico do efeito principal (tipo de ácido) para a Impedância Eletroquímica (Z) sobre substrato de aço galvanizado. Os valores de Z estão representados em ohms.

Na análise realizada após **48 horas** de contato com o eletrólito, foram obtidos vários p Valores significativos (<0,05) utilizando o método estatístico de superfície de resposta. A concentração utilizada de ácido foi um deles, o tipo de ácido e algumas interações como a concentração de ácido com o tipo de ácido, e a concentração de ácido com ela mesma ([ácido]²). Observar tabela 10.

Tabela 10. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (48hs) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	7,12E+03	7,12E+03	0,08	0,787
[ácido]	1	5,85E+05	5,85E+05	6,19	0,023
tipo ácido	1	1,07E+06	1,07E+06	11,27	0,004
pH*pH	1	9,86E+04	9,86E+04	1,04	0,321
[ácido]*[ácido]	1	4,58E+05	4,58E+05	4,84	0,041
pH*[ácido]	1	1,33E+05	1,33E+05	1,41	0,251
pH*tipo ácido	1	1,38E+04	1,38E+04	0,15	0,707
[ácido]*tipo ácido	1	7,49E+05	7,49E+05	7,92	0,011
Error	18	1,70E+06	9,46E+04		
Falta de ajuste	10	1,53E+06	1,53E+05	7,09	0,005
Error puro	8	1,73E+05	2,16E+04		
Total	27				

Ao observar os efeitos principais (concentração de ácido e tipo de ácido), apresentados na figura 26, fica evidente, novamente, a obtenção de melhores resultados ao utilizar ácido ascórbico. Já ao analisar as concentrações de ácido se observam os melhores resultados nas menores concentrações utilizadas e os piores resultados numa concentração próxima a 14 mM, logo após esta concentração os valores voltam a subir. As concentrações menores que as utilizadas devem ser estudadas, já que podem resultar em valores melhores que estes obtidos.

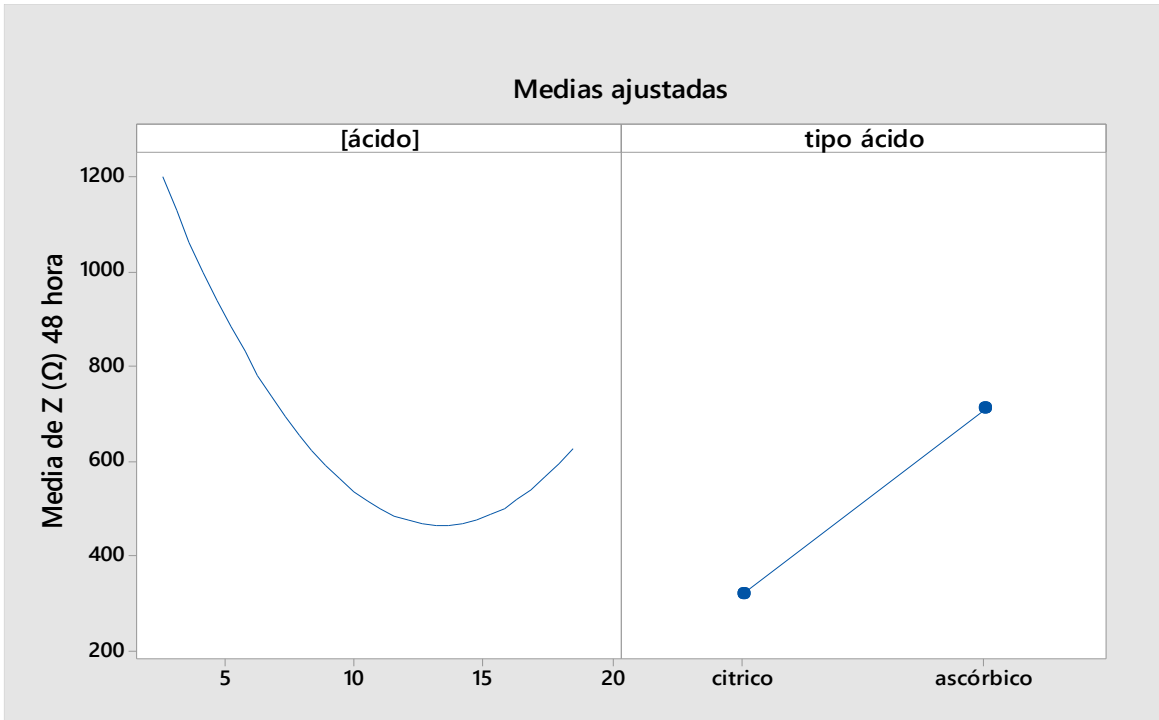


Figura 26. Gráfico dos efeitos principais ([ácido] e tipo de ácido) para a Impedância Eletroquímica (Z). As concentrações de ácido estão representadas em mmol e as medidas de Z em ohms.

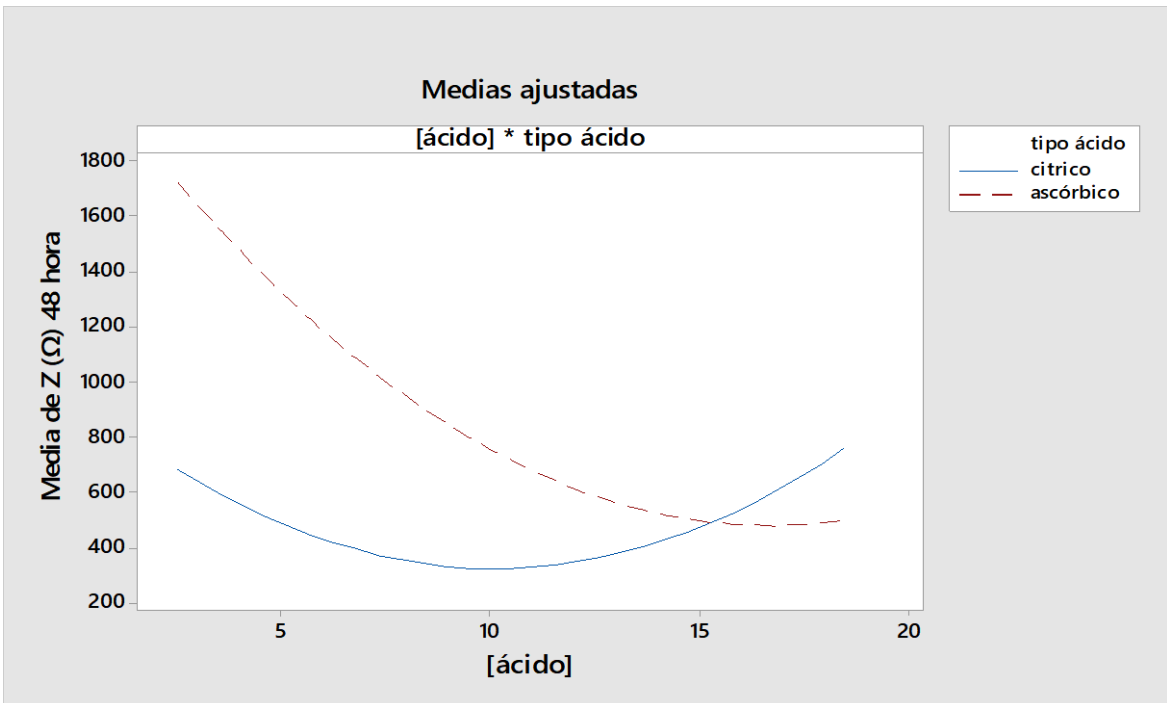


Figura 27. Interação entre variáveis no estudo de impedância a 48hs: Tipo de ácido e concentração do mesmo, para o aço galvanizado. Valores de concentração representados em mmol.

Quando é feita a comparação entre tipos de ácidos e sua variação de concentração, é possível analisar a diferença de curvas de cada ácido (Figura 27). Ao observar a curva do ácido ascórbico nota-se que os melhores resultados ocorreram em valores menores de concentração e os valores inferiores de impedância ficaram nas concentrações mais elevadas, apresentando quase um platô no final entre 15 e 18 mM. Entretanto quando passamos para a curva do ácido cítrico, os melhores resultados mostram-se nos extremos de concentração, sendo um pouco superior na concentração mais alta. E o pior resultado fica aproximadamente no meio da curva (10 mM), provando então que o comportamento dos redutores é diferente, mesmo sobre um substrato igual e uma solução de conversão com os mesmos parâmetros.

Ao analisar o gráfico de contorno para cada tipo de ácido empregado, torna-se possível observar a diferença de valores das impedâncias obtidas para cada um. Na figura 28 estão representados os valores (em ohms) para as impedâncias obtidas ao utilizar ácido cítrico na composição da solução de conversão. As tonalidades de azul vão diminuindo com o aumento do valor, em ohms, obtido. O gráfico mostra a interação da concentração de ácido com o pH das soluções. Portanto evidencia-se o intervalo com maiores resultados de impedância nas concentrações elevadas juntamente com o pH elevado, ou ao contrário, nas concentrações baixas com os valores baixos de pH.

Por outro lado, ao observar o gráfico de contorno para o ácido ascórbico, na figura 29, além de observar valores mais elevados de impedância também se observa que os melhores resultados somente ocorreram nas concentrações baixas de ácido e com um intervalo de pH maior (até 4,5). Contudo o formato das curvas produzido em ambos os gráficos (analisando valores menores de concentração) é muito parecido, já que os valores de impedância diminuem com o aumento de concentração.

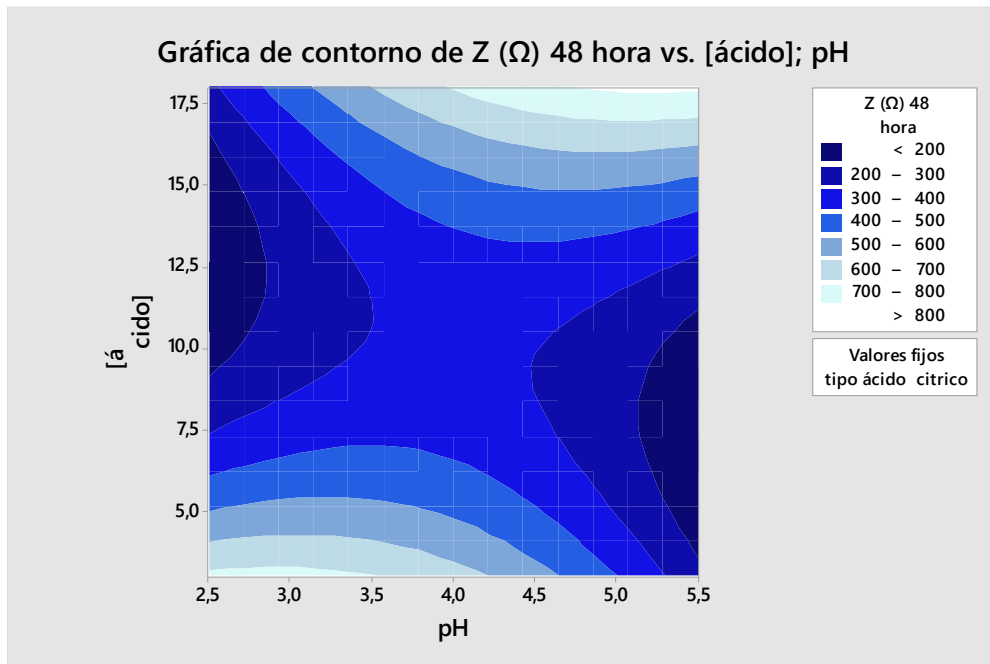


Figura 28. Gráfico de contorno para o ensaio de impedância a 48 horas sobre substrato de aço galvanizado. Relação entre concentração de ácido empregado (mM) na solução de conversão e pH da mesma, para amostras onde foi utilizado o ácido cítrico.

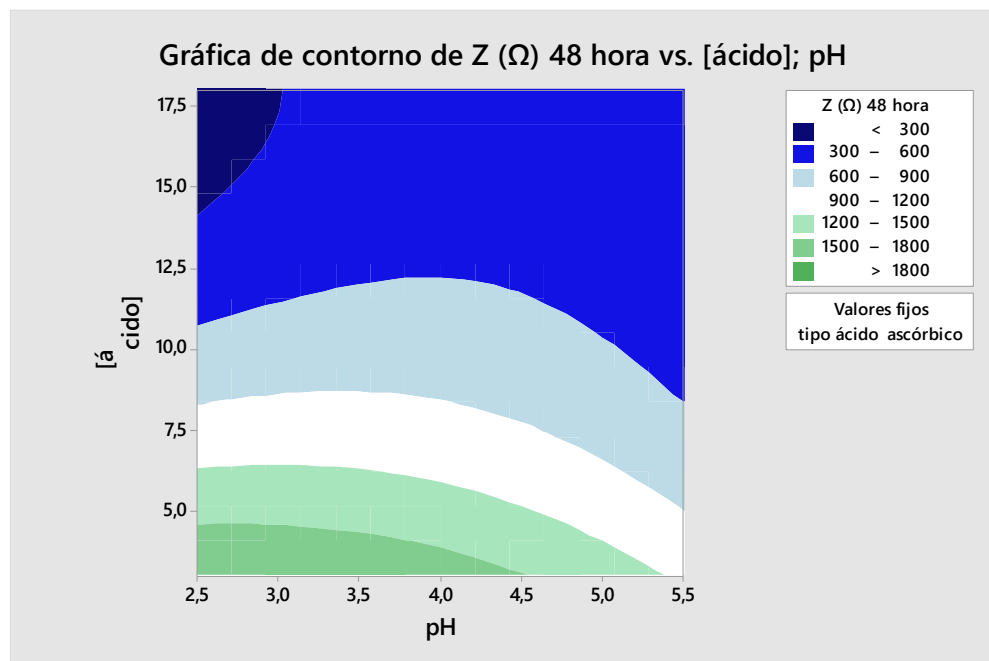


Figura 29. Gráfico de contorno para o ensaio de impedância a 48 horas sobre substrato de aço galvanizado. Relação entre concentração de ácido empregado (mM) na solução de conversão e pH da mesma, para amostras onde foi utilizado o ácido ascórbico.

Ao tratar do ensaio onde as peças ficam **72 horas** em contato com eletrólito, somente um p Valor é significativo. Este valor não está relacionado com um fator principal e sim com uma interação entre dois fatores, o pH e a concentração de ácido empregada na solução de conversão (tabela 11). Este resultado torna evidente a relevância que os fatores têm quando combinados com outros fatores, já que eles sozinhos não mostram relevância (p Valor não significativo) entretanto quando interagem passam a ter significância.

O gráfico da figura 30 mostra a relação entre o pH e a concentração de ácido (independentemente do tipo ácido empregado) quando foi realizado o ensaio impedância a 72 h. Neste gráfico trabalha-se com três curvas diferentes de concentração de ácido, a de 5,2 mM, outra de 10,5 mM e por último de 15,8 mM. As curvas possuem comportamentos bem diferentes, podendo-se notar que nas concentrações menores e maiores o comportamento é praticamente oposto. Ao observar a menor concentração (5,2 mM) nota-se que a resistência é maior nos valores mais baixos de pH, exatamente o oposto do que ocorreu com o valor mais elevado de concentração (15,8) onde o pH mais elevado evidencia maiores resultados de impedância. Já no valor intermediário de concentração observa-se valores mais próximos de impedância quando o pH varia em todo o intervalo empregado, vale ressaltar que para valores intermediários de pH a impedância foi menor, assim como também é importante notar que em geral os valores de impedância, com valores intermediários de pH, não foram tão bons como os outros.

Tabela 11. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Z (72hs) vs. Blocos, pH, [ácido], tipo de ácido. Para aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	9,36E+03	9,36E+03	0,5	0,488
[ácido]	1	1,53E+03	1,53E+03	0,08	0,778
tipo ácido	1	1,90E+04	1,90E+04	1,02	0,327
pH*pH	1	2,67E+04	2,67E+04	1,43	0,248
[ácido]*[ácido]	1	4,45E+04	4,45E+04	2,38	0,140
pH*[ácido]	1	1,49E+05	1,49E+05	7,97	0,011
pH*tipo ácido	1	1,38E+04	1,38E+04	0,74	0,402
[ácido]*tipo ácido	1	4,18E+04	4,18E+04	2,24	0,152
Error	18	3,36E+05	1,87E+04		
Falta de ajuste	10	3,13E+05	3,13E+04	10,53	0,001
Error puro	8	2,38E+04	2,97E+03		
Total	27				

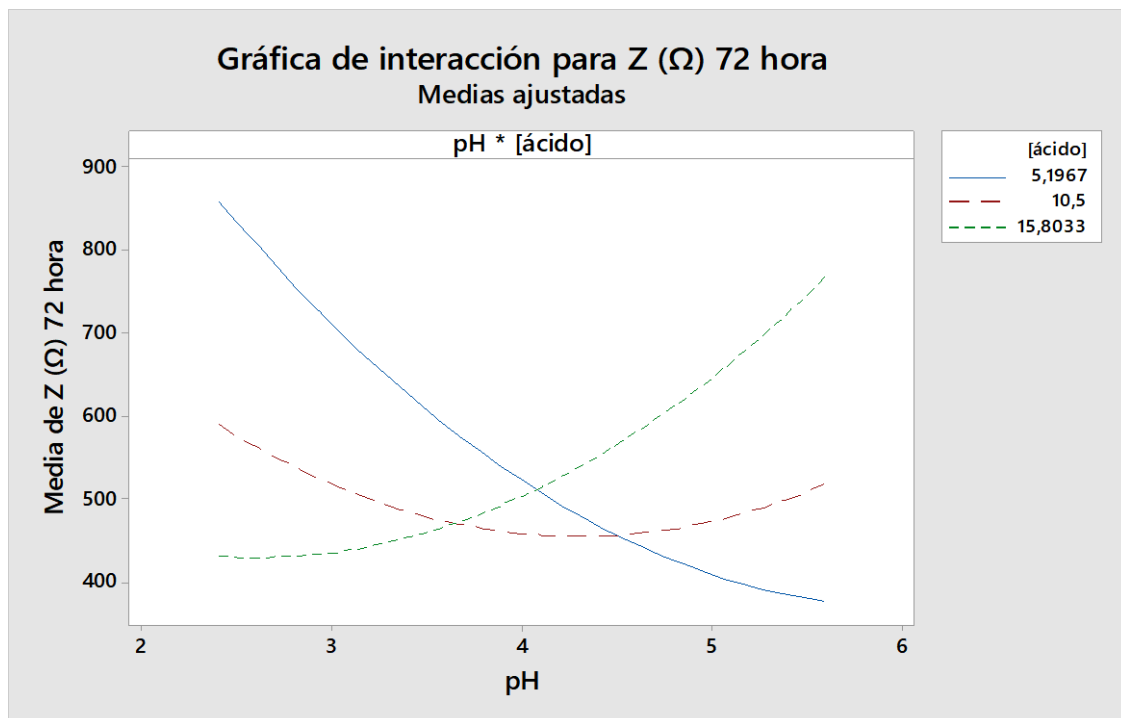


Figura 30. Gráfico de interação entre pH e concentração de ácido empregado para a análise de impedância após 72 horas de repouso, das amostras, na solução salina de NaCl 0,1M. Substrato de aço galvanizado.

É possível realizar uma comparação direta, para cada ensaio de impedância, entre os 3 maiores valores obtido para cada um dos ácidos redutores, uma triplicata onde o revestimento foi realizado com uma solução de conversão empregando parâmetros iguais, porém sem empregar nenhum redutor (ácidos ascórbico ou cítrico) e o branco (aço galvanizado sem revestimento).

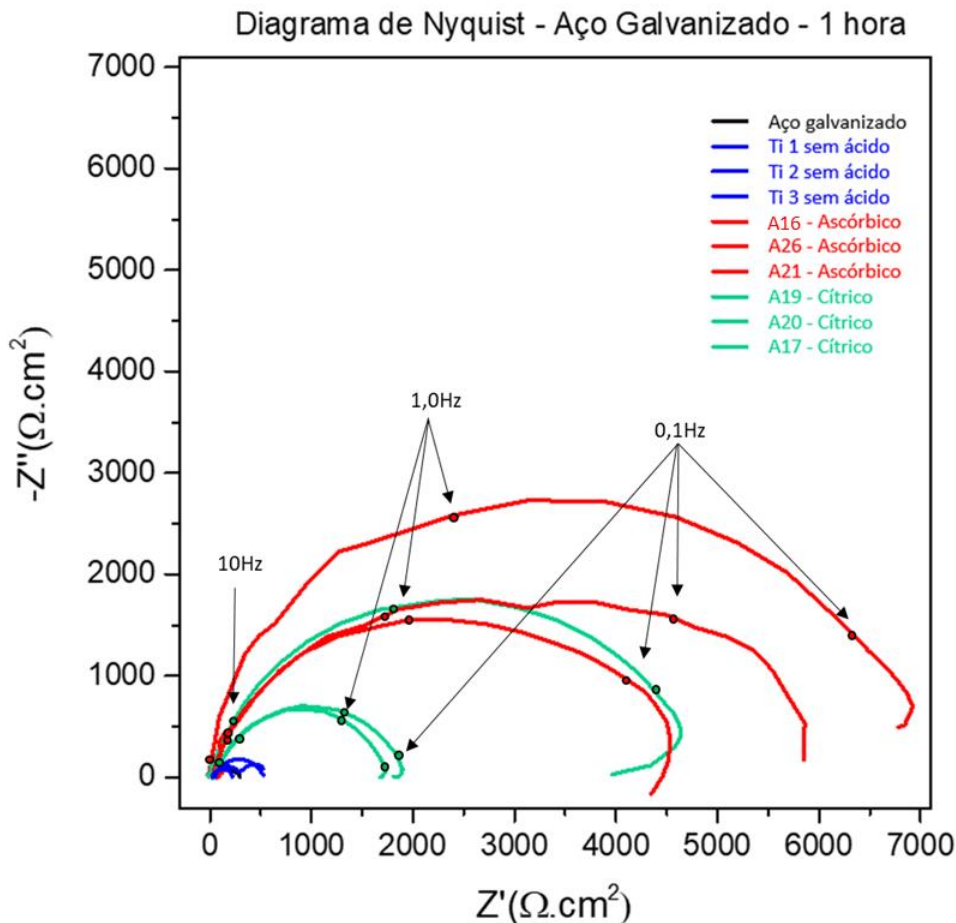


Figura 31. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 1 hora em contacto com solução de NaCl 0,1 M. A legenda se refere ao número de amostra analisada.

Ao analisar a figura 31 é possível observar o gráfico de impedância para três amostras contendo ácido ascórbico (linhas vermelhas), três amostras contendo ácido cítrico (linhas verdes), a triplicata onde foi empregado o revestimento nano cerâmico sem adição de redutor (linhas azuis) e o branco ou aço galvanizado sem revestimento (linha preta). Os revestimentos obtidos em soluções contendo ácido ascórbico apresentaram valores superiores de impedância, porém cabe ressaltar que ambos os ácidos mostram

maiores impedâncias quando comparados a triplicata sem redutor e ao branco. Desta forma pode-se citar que em um ensaio curto (1 hora) de impedância, a utilização do redutor provocou uma melhora nos revestimentos. Smit et al. (58) provam isto no seu estudo, aonde o efeito de aditivos orgânicos (ácido poliacrílico, álcool polivinílico e polivinilpirrolidona) no revestimento de conversão à base de titânio tiveram um desempenho superior quando comparado a revestimentos sem adição de redutor.

No gráfico da figura 32 torna-se visível a diferença entre a utilização de um ácido ou de outro. Ao utilizar ácido ascórbico na solução de conversão o revestimento se tornou mais protetor (impedância superior) em comparação ao outro redutor empregado.

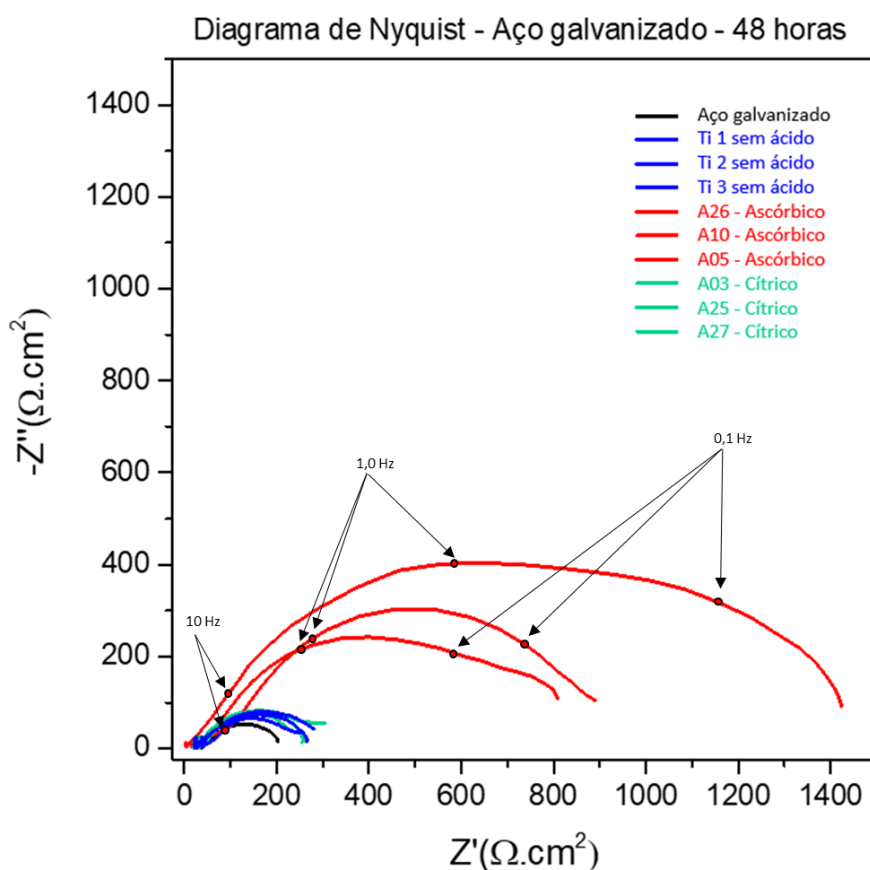


Figura 32. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 48 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M. A legenda se refere ao número de amostra analisada.

Quando a impedância é realizada após 48 horas e é comparado o revestimento obtido na solução contendo ácido cítrico com aquele na ausência de redutor, os resultados obtidos variam bastante em relação à impedância de 1 hora. Os valores obtidos estão dentro da mesma ordem de grandeza, somente evidencia valores superiores ao branco (Figura 33).

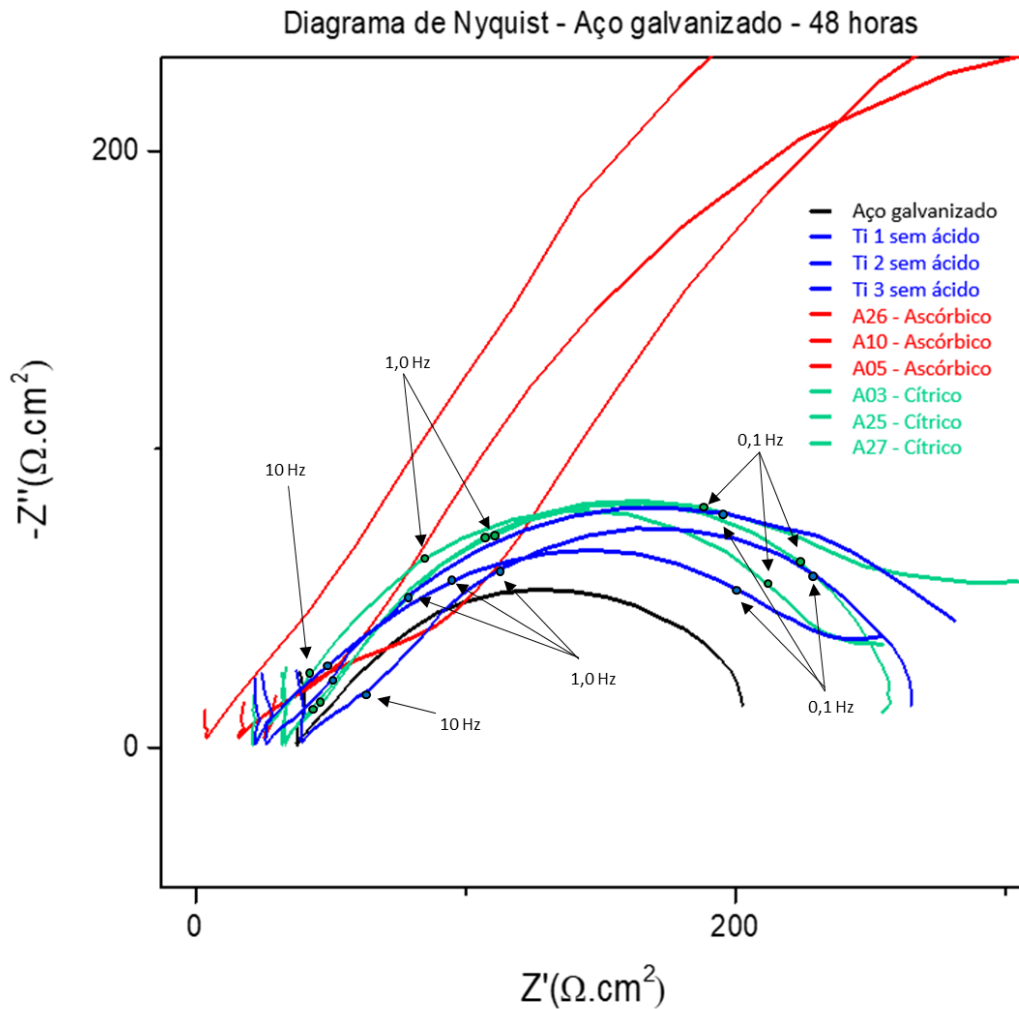


Figura 33. Zoom realizado sobre figura 30. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 48 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M.

Com o aumento do tempo, as curvas resultantes dos revestimentos que empregam o agente redutor vão se aproximando às curvas onde o redutor não foi empregado. Porém, o ácido ascórbico continua sendo superior ao ácido cítrico e estes

dois possuem valores parecidos ou superiores quando comparados ao revestimento que não possui agente redutor (Figura 34).

Entretanto cabe salientar que os valores empregados no gráfico da figura 34 são os três melhores resultados para cada ácido, sendo assim não é possível afirmar que a utilização de redutor sempre vai favorecer a proteção contra corrosão, existem variáveis importantes e relevantes a serem consideradas, como o pH da solução de conversão e a concentração empregada do ácido.

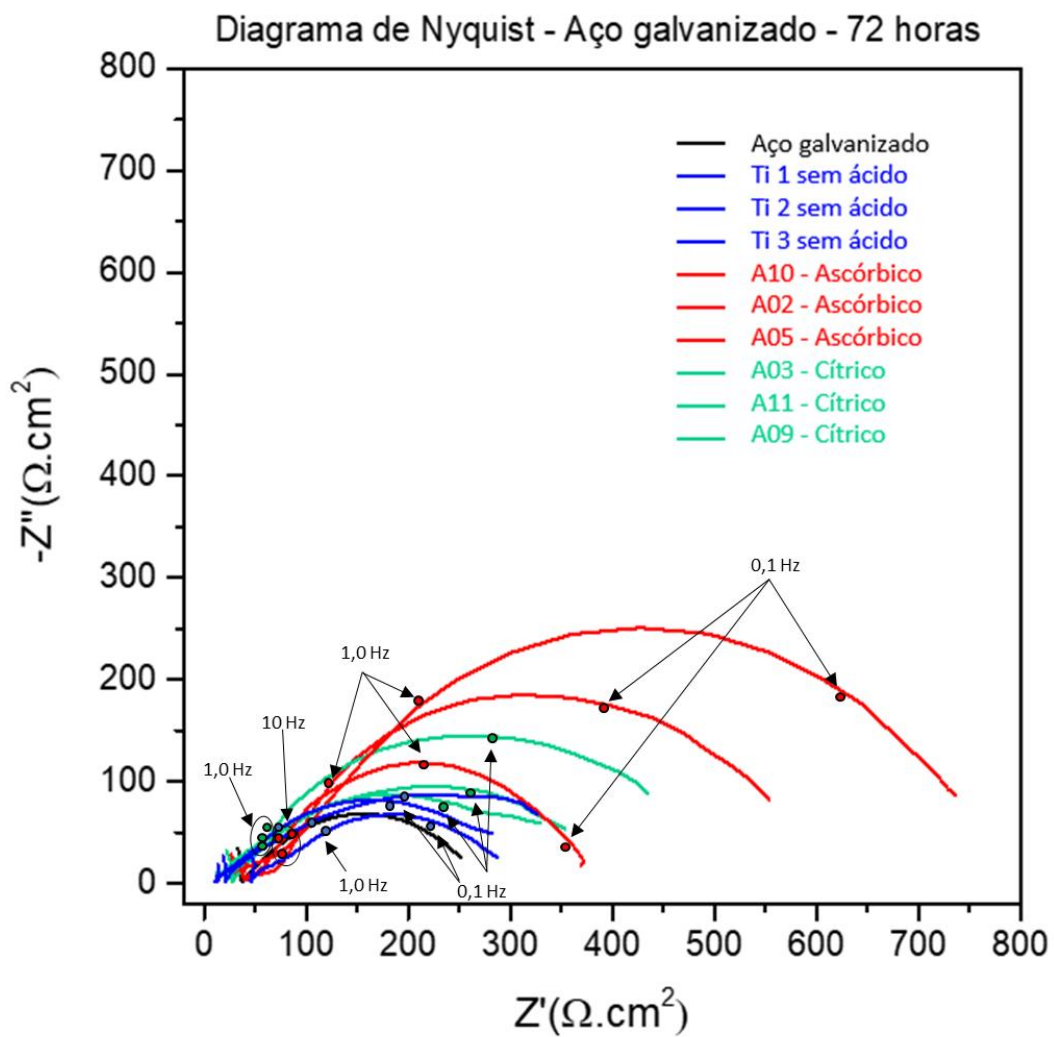


Figura 34. Diagrama de Nyquist para o aço galvanizado após 72 horas em contacto com solução de NaCl 0,1 M. A legenda se refere ao número de amostra analisada.

5.2.3 Análise sobre Potencial de Circuito Aberto (OCP)

No ensaio a seguir (OCP) dois p Valores significativos foram obtidos. Para a variável “tipo de ácido” e para a interseção dela com o pH. O valor empregado para cada ensaio realizado foi o último valor obtido após uma hora de transcorrido o mesmo.

Tabela 12. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: OCP (1 h) vs. Bloques, pH, [ácido], tipo de ácido. Para o aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	2,06E-04	2,06E-04	2,21	0,155
[ácido]	1	2,71E-04	2,71E-04	2,9	0,106
tipo ácido	1	2,30E-03	2,30E-03	24,66	0,000
pH*pH	1	4,00E-06	4,00E-06	0,05	0,832
[ácido]*[ácido]	1	1,60E-04	1,60E-04	1,71	0,207
pH*[ácido]	1	5,00E-05	5,00E-05	0,54	0,474
pH*tipo ácido	1	8,32E-04	8,32E-04	8,91	0,008
[ácido]*tipo ácido	1	0,00E+00	0,00E+00	0	0,983
Error	18	1,68E-03	9,30E-05		
Falta de ajuste	10	2,81E-04	2,80E-05	0,16	0,995
Error puro	8	1,40E-03	1,75E-04		
Total	27				

Ao observar os efeitos principais para este ensaio, tem-se o tipo de ácido empregado (p-valor = 0,000). Já o pH é relevante quando foi estudada a interseção do mesmo com o tipo de ácido (p-valor = 0,008). Os dados são apresentados na Tabela 12

Os valores onde a atividade da superfície tende a ser superior (potenciais mais negativos) ocorreram com a utilização de ácido cítrico, portanto este ácido obteve resultados inferiores ao ácido ascórbico, o que pode ser visto na Figura 35

Na figura 36 está presente a intersecção dos fatores: pH e tipo de ácido. O comportamento dos ácidos é exatamente oposto, enquanto o ácido ascórbico apresenta menor atividade da superfície (potencial mais positivo) com o aumento do pH o ácido cítrico aumenta sua atividade (potencial mais negativo). Concluindo então que os melhores resultados para o ácido ascórbico ocorrem em valores elevados de pH e para o ácido cítrico em valores baixos de pH. Também é relevante notar que o ácido ascórbico apresenta mínima variação na faixa de pH utilizada, além de apresentar valores superiores ao ácido cítrico após o pH 2,7 aproximadamente. Esse é um resultado importante, pois o ácido ascórbico mantém o sistema estável em uma ampla faixa de pH.

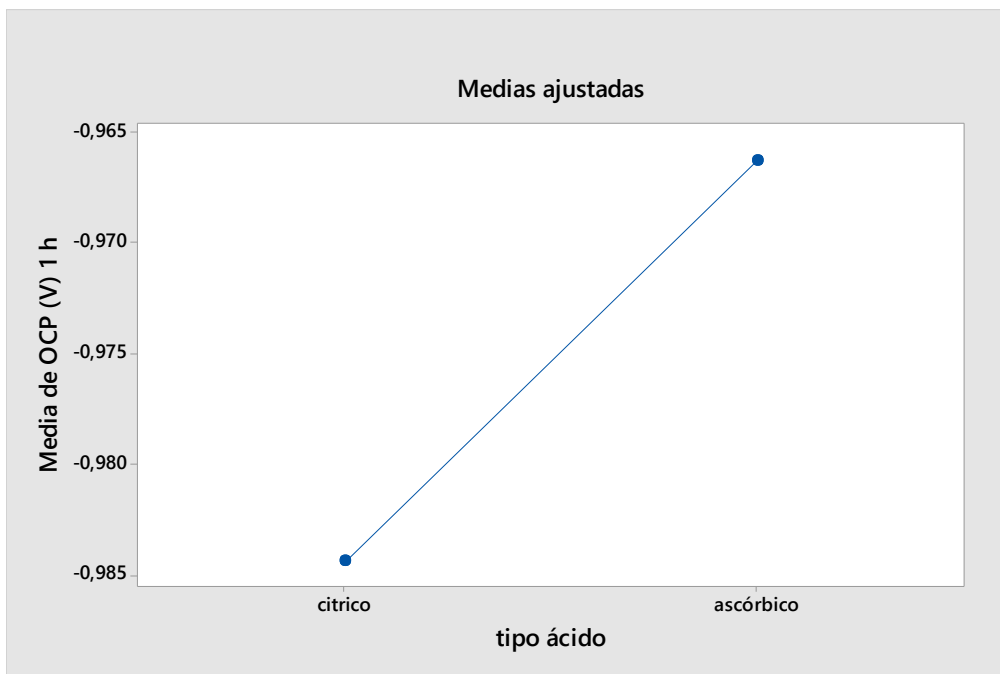


Figura 35. Gráfico do efeito principal (tipo de ácido) para o Potencial de Circuito Aberto (OCP).

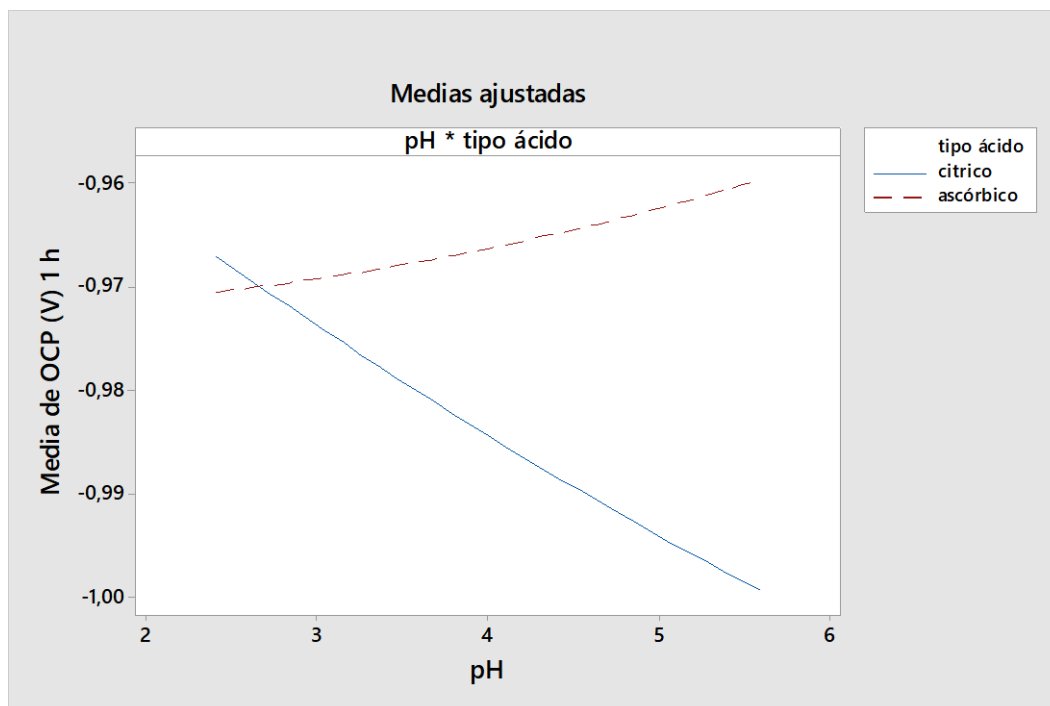


Figura 36. Gráfico de interação entre pH e tipo de ácido empregado para a análise de Potencial de Circuito Aberto (OCP) na solução salina de NaCl 0,1M. Substrato de aço galvanizado.

5.2.4 Câmara Úmida.

O ensaio de câmara úmida foi realizado por um tempo indeterminado, até obter a primeira corrosão branca sobre a peça. As bordas das chapas foram isoladas devidamente com tinta específica para evitar possíveis erros na avaliação. Na tabela 13 é possível observar as horas que permaneceram as amostras, dentro da câmara úmida, até a aparição dos primeiros sinais de corrosão. Além das 28 peças contendo o redutor, também foram analisadas três peças com revestimento de nanocerâmico de titânio (sem adição de redutor) e um branco (aço galvanizado).

Ao estudar este ensaio na análise estatística não foram obtidos p Valores significativos, portanto o estudo foi feito diretamente sobre os resultados obtidos, comparando os ácidos e a triplicata sem redutor (tabela 13).

Tabela 13. Análise da variância. Regressão de superfície de resposta: Câmara Úmida vs. Blocos, pH, [ácido], tipo de ácido. Para o aço galvanizado.

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	1	2961838	2961838	1,40	0,253
[ácido]	1	3497290	3497290	1,65	0,216
tipo ácido	1	1782146	1782146	0,84	0,372
pH*pH	1	315540	315540	0,15	0,704
[ácido]*[ácido]	1	99712	99712	0,05	0,831
pH*[ácido]	1	39200	39200	0,02	0,893
pH*tipo ácido	1	599670	599670	0,28	0,602
[ácido]*tipo ácido	1	18	18	0,00	0,998
Error	18	38202375	2122354		
Falta de ajuste	10	22147847	2214785	1,10	0,453
Error puro	8	16054528	2006816		
Total	27				

Assim, pode-se observar que as amostras contendo ácido na composição da solução de conversão não evidenciaram resultados muito superiores as amostras onde não foi empregado o mesmo. Somente a peça 26 suportou melhor o ensaio, quando comparada a triplicata (tabela 14). Ressalta-se aqui que esses resultados são para diferentes parâmetros da solução.

Tabela 14. Peças de aço galvanizadas com diferentes revestimentos expostas em câmara úmida até a aparição (em horas) dos primeiros sinais de corrosão branca: 14 peças contendo ácido ascórbico (cinza claro), 14 contendo ácido cítrico (rosa claro), 3 com revestimento sem adição de redutor (cinza escuro) e o Branco (branco).

Peça	Horas
1	528
2	984
3	528
4	528
5	624
6	1840
7	312
8	984
9	2536
10	984
11	3952
12	504
13	2728
14	3952
15	312
16	2488

Peça	Horas
17	3952
18	1368
19	2728
20	984
21	1056
22	3784
23	1840
24	1056
25	3952
26	4624
27	2416
28	4096
Ti 1	4096
Ti 2	4096
Ti 3	4096
Branco	312

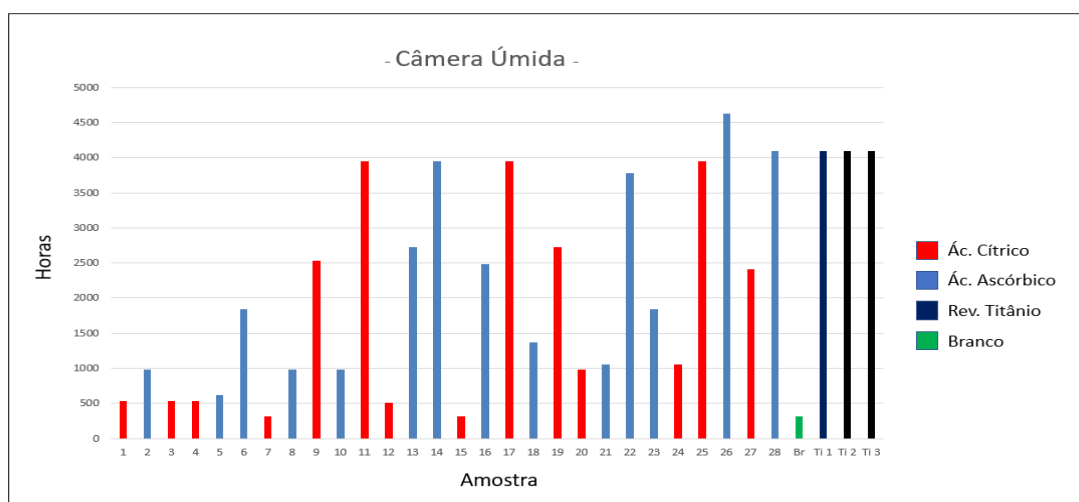


Figura 37. Gráfico para ensaio de Câmara Úmida sobre peças de aço galvanizadas com revestimento nanoerâmicos. Relação entre amostra ensaiada e hora de ensaio.

Ao observar o gráfico da figura 37 e a tabela 14 é possível ressaltar que nenhum dos dois revestimentos contendo o agente redutor teve um desempenho muito superior. Em geral as amostras contendo o ácido cítrico apresentaram valores mais baixos quando comparadas as peças que continham ácido ascórbico. Os melhores desempenhos ocorreram nas peças 14, 22, 26 e 28 para o ácido ascórbico e 11, 17 e 25 para o ácido cítrico.

Tabela 15. Melhores resultados para ensaio de Câmara Úmida.

Amostra	[Ti] (mM)	pH	[ácido] (mM)	Tipo de acido	Tempo (hs)
11	4,62	5,06	15,8	Cítrico	3952
17	4,62	4,00	10,5	Cítrico	3952
25	4,62	4,00	3,0	Cítrico	3952
14	4,62	4,00	10,5	Ascórbico	3952
26	4,62	4,00	3,0	Ascórbico	4624
28	4,62	4,00	10,5	Ascórbico	4096
Ti1	4,62	4,60	-	-	4096
Ti2	4,62	4,60	-	-	4096
Ti3	4,62	4,60	-	-	4096

Na tabela 15 estão destacados alguns resultados mais relevantes. Ao observar o pH correspondente a estas amostras com melhores resultados é possível destacar que todas elas possuem um pH 4 ou maior (5,06), tanto para os ácidos como para o revestimento sem este. Entretanto as concentrações variam em toda a faixa empregada, algumas apresentam valores baixos, outras médios e outras valores mais elevados. Vale salientar que dentre estas seis peças, contendo ácido, 5 delas possuem pH=4 e uma pH=5,06. Estes pH=4 concordam com os propostos pela literatura. Mohammadloo et al. (48)(50)(51) provam, nos seus trabalhos com revestimento de hexafluorzirconia que o valor ótimo de pH é 4, já Payami-Golhin et al. (55) que trabalham

com o mesmo revestimento, porém empregando um agente oxidante (H_2O_2), concluem que o melhor pH empregado foi 5, concordando com a outra amostra das 6 citadas (pH=5,06). Isto mostra que o este trabalho continua dentro das faixas de pH já analisadas por outros autores.

O pH 4 é empregado por alguns autores como valor ideal e ótimo, empregando este nos seus ensaios como valor padrão, isto ocorre por exemplo na dissertação de Daniela Bertol (65) e na publicação de J.S. Costa (64), ambas pertencentes ao mesmo laboratório de estudo de realização deste trabalho, porém com soluções de hexafluorzircônio.

Alguns resultados da tabela 15 também chamam a atenção quando é feita a comparação entre as amostras com agente redutor e amostras sem a utilização destes. Somente uma amostra empregando agente redutor (amostra 26) permaneceu mais tempo na câmara úmida do que as amostras sem ele. Ou seja, das 28 amostras analisadas, somente uma delas teve resultados superiores às amostras sem oxidante, estas três possuem um valor igual em horas, no ensaio, provando uma alta confiabilidade do resultado.

As três amostras sem oxidantes foram preparadas dentro dos parâmetros ótimos já obtido pela autora, no seu trabalho anterior (7) onde o valor ideal de pH é 4,6 tornando relevante então que os melhores resultados deste trabalho com agentes oxidantes ocorrem também numa faixa de pH similar, entre 4,00 e 5,06.

5.2.5 Otimização de resposta.

A otimização de resposta, representada na figura 38, foi realizada com a finalidade de obter os melhores resultados interligando todos os ensaios (aço galvanizado) e seus resultados relevantes (com p-Valor significativo). A otimização mostra os resultados ótimos dentro da faixa de valor escolhida para cada variável analisada, em função dos resultados já obtidos para cada ensaio. Assim na figura 38 observa-se o comportamento de cada variável para cada ensaio empregado, e o valor ótimo dentro de cada ensaio. No

caso do ensaio de OCP (V), mostra-se a faixa de valor para cada variável, analisando a primeira variável pH tem-se a faixa de 2,50 até 5,50 e entre estes dois valores encontra-se o valor ótimo que neste caso é 2,50. Dentro deste ensaio somente duas variáveis foram significativas e estão marcadas com um retângulo em sua volta, dentro do OCP somente o pH e o tipo de ácido obtiveram valores significativos no seu p-Valor. Desta forma, a figura 38, mostra os valores ótimos das variáveis quando todos os dados são cruzados empregando o Projeto Experimento. Já na figura 39 os valores são cruzados somente com os ensaios que mostraram p-Valores significativos.

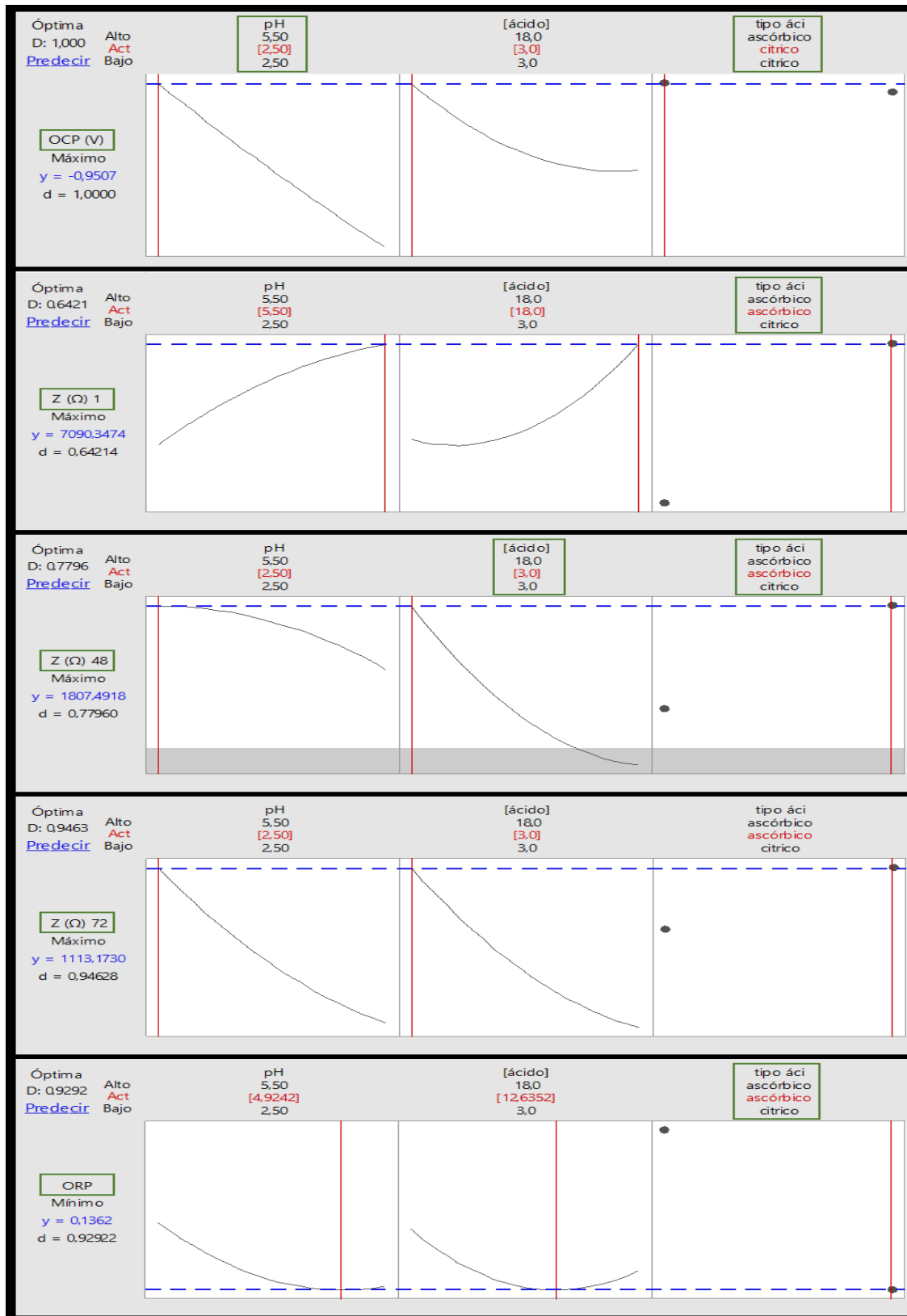


Figura 38. Otimização dos parâmetros, individualmente, para cada ensaio realizado com seus respectivos valores ideais de cada variável.

O ensaio de câmara úmida não foi representado na figura 38, já que este não possui nenhuma relevância significativa para a análise estatística (nenhum p-Valor significativo). A seguir foi realizada a otimização interligando os parâmetros relevantes de todos os ensaios. Na figura 39 estão representados os valores ótimos obtidos: pH= 2,62, [ácido]= 3,0 mM e o tipo de ácido ideal, o ascórbico. Resultados estes obtidos pela ferramenta estatística empregada, entretanto deixando de lado os resultados da câmara úmida.

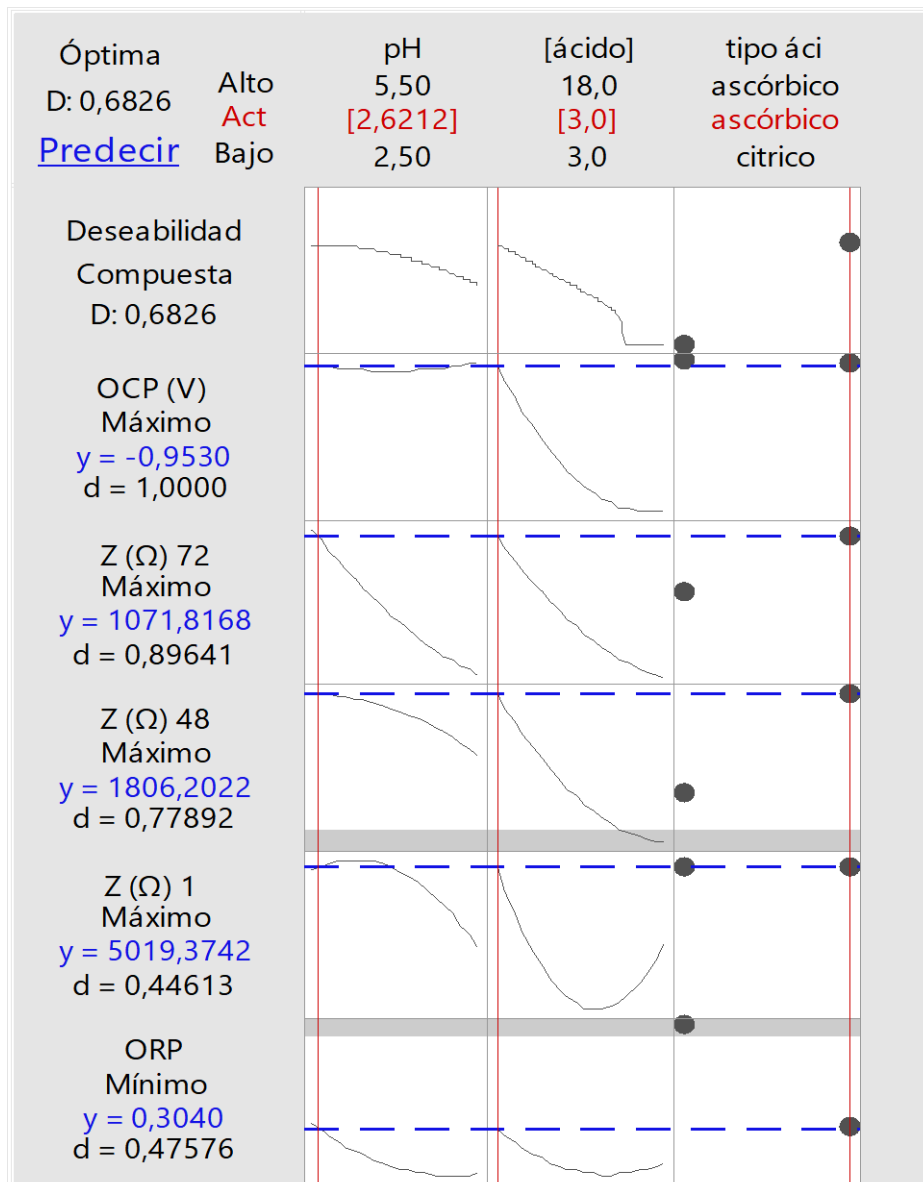


Figura 39. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos.

O ensaio de ORP é feito antes de realizar o revestimento sobre a solução de conversão, portanto essa informação é mais relevante quando nos referimos a ela e não quando comparamos os revestimentos. Assim, é feita a otimização de resposta sem empregar este ensaio e seus resultados, deixando somente os ensaios mais relevantes realizados sobre o revestimento diretamente.

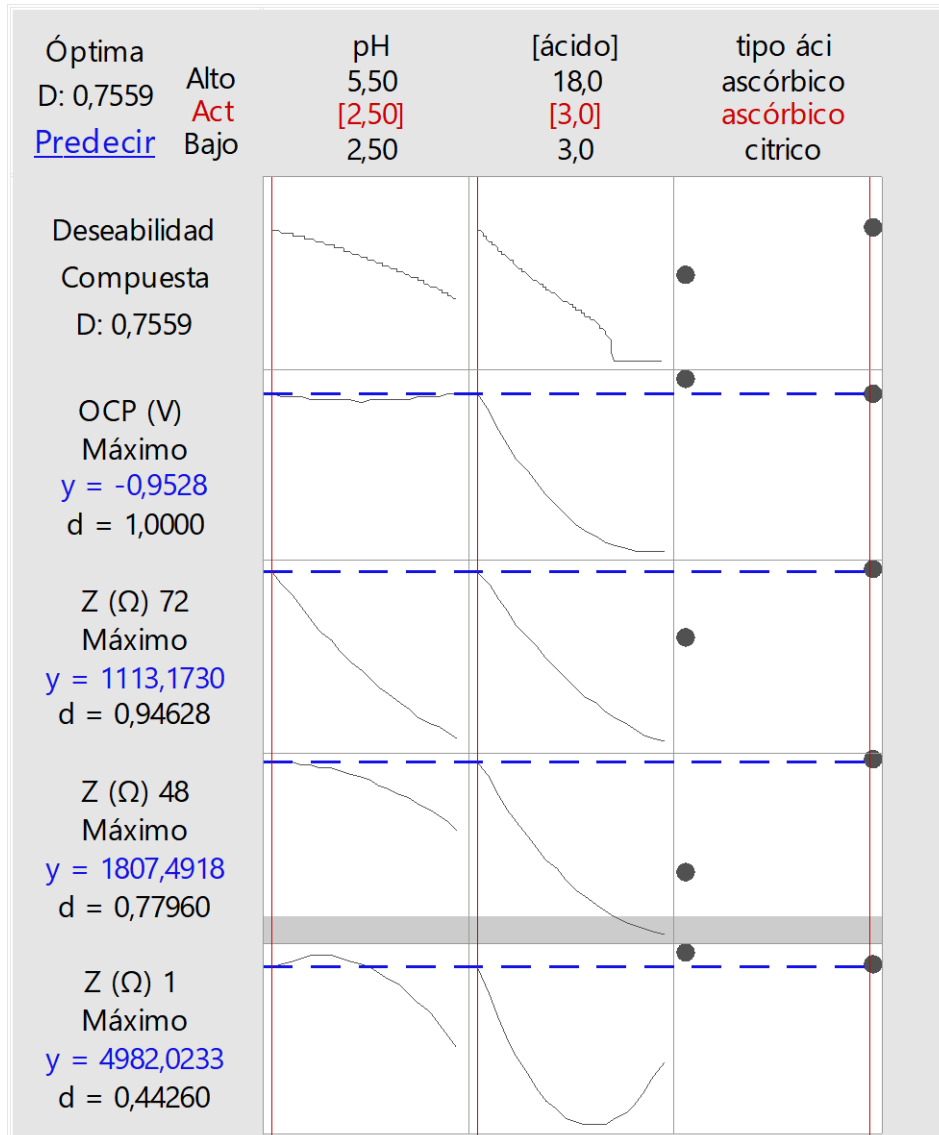


Figura 40. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos, sem empregar a medida de ORP.

Quando as medidas de ORP são deixadas de lado os valores ótimos variam muito pouco, somente o pH ideal se torna levemente mais ácido (pH= 2,50) sem modificar os valores da concentração do ácido e o tipo destes.

Entretanto, vale realizar uma análise de otimização de resposta para cada ácido empregado já que estes podem apresentar valores diferentes nas variáveis empregadas. A figura 41 mostra ambos os gráficos e seus valores ótimos de resposta e evidencia que os valores ótimos são os mesmos, independentemente do ácido empregado.

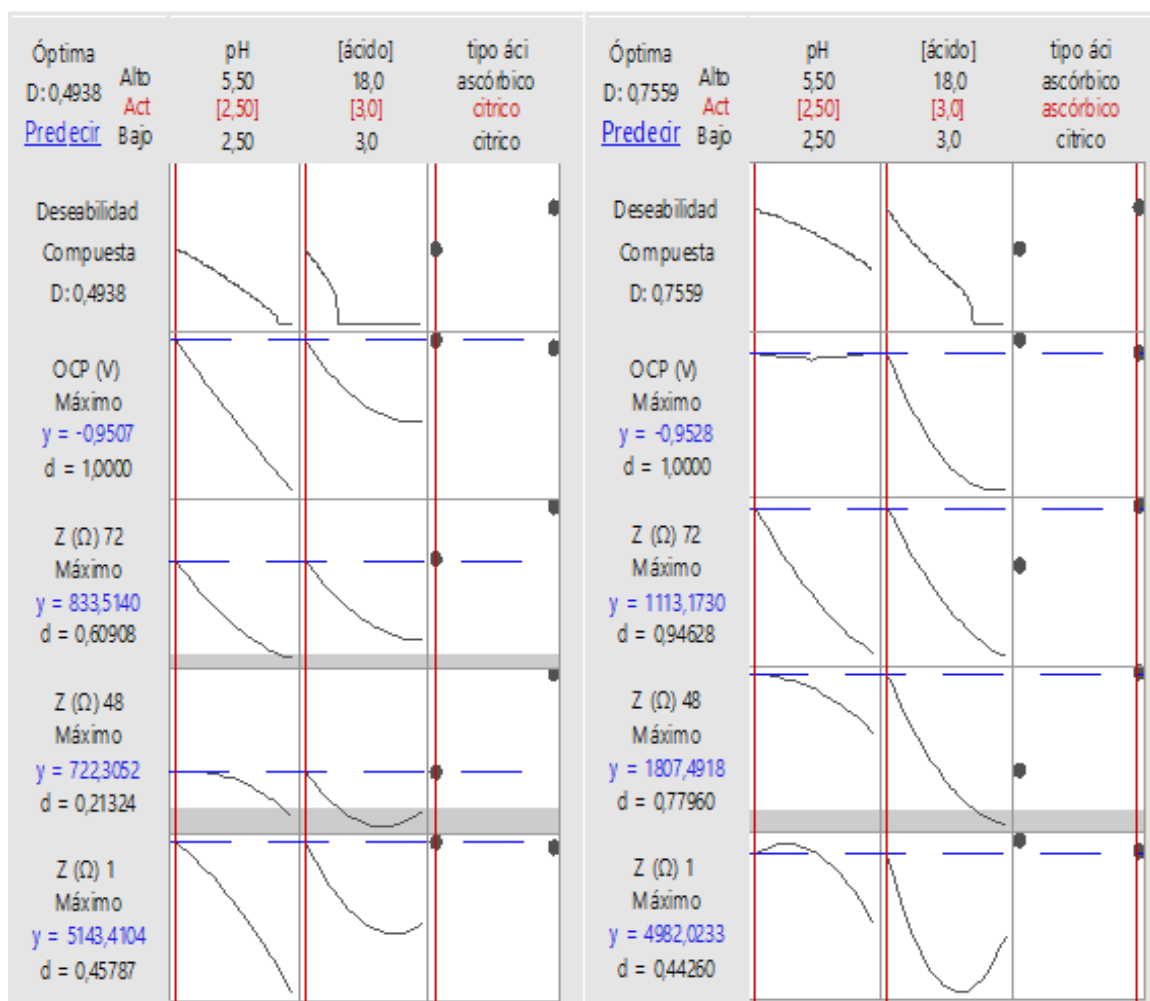


Figura 41. Comportamento das variáveis em cada ensaio e otimização dos parâmetros em função dos mesmos, fixando a utilização de um ácido ou outro. (Imagem à direita: ácido cítrico. Imagem à esquerda: ácido ascórbico)

Tendo estes valores ótimos (pH=2,5 e [ácido]=3,0 mM) e analisando as peças realizadas, somente duas delas (10 e 26) se aproximam a estes valores para o ácido ascórbico e duas (2 e 25) para o ácido cítrico. Já que tanto o pH da solução de conversão como a concentração do ácido devem ser baixas. A tabela 16 evidencia estas peças e seus parâmetros. Entretanto nenhuma possui os dois parâmetros iguais aos indicados na otimização.

Tabela 16. Valores ótimos obtidos e peças empregadas próximas a estes valores.

Peça	pH	[ácido]	Tipo de ácido
ótimo	2,50	3,00	Ascórbico/Cítrico
10	2,94	5,20	Ascórbico
26	4,00	3,00	Ascórbico
2	2,94	5,20	Cítrico
25	4,00	3,00	Cítrico

Quando é comparada a tabela 16 com a tabela 15, onde estão representadas as melhores amostras obtidas no ensaio de câmara úmida, ensaio este que não foi empregado para obter o valor ótimo, observa-se que duas peças estão em ambas as tabelas. Estas peças (25 e 26) possuem os mesmos valores de parâmetro, porém para ácidos diferentes e ambas representam o maior valor obtido para cada ácido empregado no ensaio de câmara úmida. Ou seja, os melhores resultados obtidos na câmara úmida para cada ácido concordam com um dos parâmetros obtidos como ótimos na análise estatística, e este valor é o de pH=4. Por sua vez este valor também concorda com a literatura como analisado anteriormente nos resultados obtidos para a câmara úmida. Observando a tabela 15 observa-se que o pH 4 é muito relevante nos melhores resultados e as concentrações neste pH varia numa faixa ampla de 3,0 a 10,5 mM.

6. CONCLUSÕES.

AÇO CARBONO.

Ao analisar o aço carbono, não foram obtidos resultados conclusivos, já que somente o ensaio de ORP foi relevante e este não é realizado sobre o revestimento e sim sobre a solução de revestimento. Isto demonstra somente que a adição de agente redutor na solução diminui o ORP e permite uma maior faixa de pH onde são encontrados os íons de Ti. Esta conclusão é relevante para sistemas industriais onde o pH tende a variar dentro de uma faixa, já que o próprio sistema torna difícil uma precisão no pH. Assim, nestes sistemas pode-se trabalhar com uma faixa mais ampla de pH.

A análise torna evidente que o uso do ácido ascórbico, quando é empregado o substrato de aço carbono, mostra resultados melhores em comparação ao ácido cítrico em termos de “retenção” da camada de oxido sobre a superfície. Isto poderia ser favorável se for empregada uma camada de tinta sobre o revestimento nanoceramico de titânio com ácido ascórbico como agente redutor.

AÇO GALVANIZADO

No caso do aço galvanizado os resultados foram mais completos, já que se pode concluir que comparando ambos os redutores, o ácido ascórbico evidencia os melhores resultados, embora o ácido cítrico obteve bons resultados no ensaio de câmara úmida. Para ambos os ácidos os valores ideais estão em faixas iguais.

Juntando os parâmetros ótimos obtidos com os resultados de câmara úmida, pode-se concluir que o pH é o fator mais relevante neste trabalho. O melhor valor para o pH é 4, pertencendo este parâmetro aos melhores resultados obtidos. Resultado este que concorda com a literatura. A concentração obtida como ótima foi a menor empregada (3 mM) porém este valor pode variar com menor interferência nos resultados, como é observado no ensaio de câmara úmida, onde alguns resultados relevantes para ambos ácidos possuem concentrações de 10,5 mM.

Ao analisar as impedâncias em tempos diferentes foi observado que em ensaios curtos (1 hora) de impedância, a utilização do redutor provoca uma resistência nos revestimentos bastante superior à obtida para ensaios mais longos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

Realizar ensaios utilizando os mesmos ácidos, entretanto com valores dentro de uma faixa menor para os parâmetros de pH.

Empregar outros tipos de redutores além dos ácidos já empregados neste trabalho, utilizando as mesmas variáveis.

Estudar o comportamento dentro da câmara úmida, empregando o projeto de experimento com maior número de repetições, tornando assim mais confiável este ensaio.

Avaliar o comportamento do revestimento estudado sobre o aço carbono com uma camada de tinta sobre este.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. **P&Q, Engenharia Jr.** A corrosão está mais perto que você imagina. Fevereiro, 2017.
2. **ICZ, Instituto de metais não ferrosos.** (Bridges) São Paulo: s.n., 2013
3. **Lucena, Maíra de Paula.** Estudo e otimização dos parâmetros do processo de conversão de revestimentos à base de Zr e Ti sobre aço galvanizado. Dissertação de mestrado. PPGEM, UFRGS. 2014
4. **Zaro, Gustavo.** Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre aço galvanizado. Dissertação de mestrado. PPGEM, UFRGS. 2013.
5. **Wang et al.** Molybdate and molybdate/permanganate conversion coatings on Mg–8.5Li alloy. Applied Surface Science. Vol 258, pp 2648-2654. 2012
6. **Saji, S.V. e Thomas, Joice.** Nanomaterials for corrosion control. Current Science. 2007, Vol.92
7. **Saldanha, Julia.** Otimização das variáveis do processo de conversão de revestimentos nanocerâmicos à base de titânio sobre aço galvanizado. Trabalho de diplomação. Escola de engenharia, Engenharia de Materiais, UFRGS. 2018
8. **Pierre R. Roberge.** Handbook of Corrosion Engineering. 1999
9. **Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.** A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. Rev. Virtual Quim. 2014
10. **Gentil, V.** Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 3ªed.
11. **Bardal, E.** Corrosion and protection. Londres: Springer-Verlag, 2004.
12. **Junior, William D.Callister.** Fundamentos da Ciencia e Engenharia de Materiais- Uma abordagem, integrada. Rio de Janeiro: LTC, 2006
13. **Dutra, A.C. e Nunes, L.P.** Proteção catódica - Técnica de combate à corrosão. Rio de Janeiro: Editora Técnica,1987.
14. Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico (Revista Nº 19, maio 2004)
15. **Pierre R. Roberge.** Corrosion Engineering- Principles and practice; 2008.

16. **Gomes, L.P.** Sistemas de proteção catódica. Rio de Janeiro. Instalações e Engenharia de corrosão, 1995
17. **Ramanathan L.V.** Corrosão e seu Controle, Ed.Hemus, São Paulo.
18. **Costa e Silva, A.L. e MEI, P.R.** Aços e ligas especiais. Sumaré, SP. ELETROMETAL Metais Especiais, 1988.
19. **Wanka Imianowsky, G. e Walendowsky, M.A.** The main carbon steels and used in civil contruction.
20. **Onofre-Bustamante E., Dominguez-Crespo M. A., Torres-Huerta A.M, et al.** J Solid State Electrochem (2009) 13: 1785
21. Congresso Aço Brasil, Agosto-2019.
22. **Asgari, H.; Toroghinejad, M.R. e Golozar, M.A.** Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings. Current Applied Physics. 2009, Vols. 9
23. **Reis de Santana e Santos, F; Liu Yao Chao; Silva, Maria R.** Estudo comparativo entre processo de cromatização hexavalente e trivalente. Universidade do vale de Paraiba.
24. **Eppensteiner, F. W. e Jenkins, M. R.** Chromate conversion coatings. Metal Finishing. 1999, Vol. 97, pp. 494-506.
25. **Panossian, Z.** Cromatização, Pós tratamento do revestimento de Zinco: Parte III, Tratamento de Superfícies, São Paulo, nº 87, páginas 16-22, 1998.
26. **Chang, Y. T., et. al.** The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr (III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface. Corrosion Science. 2008, Vol. 50, pp. 3494-3499.
27. **Sreekanth, R., Pattabhi, V. e Rajan, S. S.** Molecular basis of chromium insulin interactions. Biochemical and Biophysical Research Communications. 2008, Vol. 369, pp. 725-729.
28. **Tocchetto, Marta R.L.** Implantação de Gestão Ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais, PPGE3M-UFRGS. Porto Alegre: s.n., 2004.

29. **Júnior, Ruben B. e Carrara, Silvia M.C.M.** Reuso de águas residuárias geradas em processos de galvanoplastia. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental: s.n.
30. **Frank H. Quina.** Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. Quím. Nova vol.27 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2004
31. **Longo, Elson.** Nanotecnologia (UFSCAR), Cuiabá, MT. Julho de 2004
http://www.sbpnet.org.br/livro/56ra/banco_conf_simp/textos/ElsonLongo.htm [online] pdf.
32. **Brito, Edivaldo.** Saiba o que é nanotecnologia e como ela pode mudar o futuro. Techtudo, 2015. <http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2013/03/saiba-o-que-e-nanotecnologia-e-como-ela-pode-mudar-o-futuro.html> [online]
33. **V. S. Saji and Joice Thomas.** Nanomaterials for corrosion control. Current science, vol.92, No.1, 10 January 2007
34. **Martins de Paiva Bastos, Ricardo.** Nanotecnologia: Uma revolução no desenvolvimento de novos produtos. Juiz de Fora, MG. Julho de 2006. Citação online:
http://www.ufjf.br/ep/files/2014/07/2006_1_Ricardo.pdf
35. **Nanotecnologia.** [Online] Instituto de Inovação.
http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/inovacao_set05.pdf
36. **Hadma Sousa Ferreira; Maria do Carmo Rangel.** Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. Quím. Nova vol.32 no.7 São Paulo 2009.
37. **Nordliena, J.H., et al.** Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium. Surface and Coatings Technology. 153, 2002.
38. **Xuli Xia, Igor Zhitomirsky, Joseph R. McDermid.** Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilized zirconia coatings. Journal of materials processing technology, 2009.
39. **M. Guglielmi, J.** Sol–Gel. Sci. Technol. 8 (1997) 443.
40. **R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi, P. Scardi, Surf. Coat. Technol.** 89 (1997) 292
41. **L. Fedrizzi et al.** The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films, Electrochimica Acta 46 (2001) 3715–3724

42. **Paussa, L., Andreatta, F. e Aldighieri, P. E Fedrizzi, L.** Critical aspects in the electrochemical study of unstable coated metallic substrates. *Progress in Organic Coatings*. 2010, Vol. 69, pp. 225-234.
43. **Pareja, R. R. et al.** Corrosion behaviour of zirconia barrier coatings on galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*, vol 200. 2006.
44. **Ibáñez, R. L. et al.** Large area zirconia coatings on galvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, vol 202, (p: 2408-2412), 2008.
45. **Wilcox, G. D., Gabe, D. R., Warwick, M. E.** Chemical molybdate conversion treatments for zinc. *Metal finishing*, Vol 86, No 9, 1998
46. **Stromberg, C.; Thissen, P.; Klueppel, I.; Fink, N.; Grundmeier, G.** Synthesis and characterisation of surface gradient thin conversion films on zinc coated steel. *Electrochimica Acta*. 2006, Vols. 52 p.804–815.
47. **Andreatta F., Turco A., Graeve I., Terryn H., Fedrizzi L.** SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology* v: 201, p. 7668–7685. 2007.
48. **H. Eivaz Mohammadloo, A. A. Sarabia, A. A. Sabbagh Alvanib, H. Sameie, R. Salimia.** Nano-ceramic hexafluorozirconic acid-based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. *Surface and Coatings Technology*, Vol 206, 2012, Pages 4132-4139
49. **L.Paussa, N.C. Rosero Navarro, D. Bravina, F. Andreatta, A. Lanzutti, M. Aparicio, A. Durán, L. Fedrizzia.** ZrO₂ sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*. Vol 74, Issue 2, June 2012, Pages 311-319
50. **S.M. Mousavifard, M.M. Attar, A. Ghanbari, M. Dadgar.** Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution. *S.M. Journal of Alloys and Compounds*. 639 (2015) 315-324
51. **H. E. Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. S. Alvani, R. Salimi and H. Sameie.** Nano-ceramic Hexafluorozirconic Acid Based Conversion Thin Film: Surface Characterization and Electrochemical Study, *Surface & Coatings Technology*, no. 206, pp. 4132 4139, 2012.

52. **Tsai, Y. T., et al.** The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel. *Thin Solid Films*. 2010, Vol. 518, pp. 7541-7544.
53. **Dos anjos, Juliana.** Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono. Dissertação de mestrado. PPGE3M, UFRGS. 2010
54. **Verdier, S., et al.** Monochromatized x-ray photoelectron spectroscopy of the AM60 magnesium alloy surface after treatments in fluoride-based Ti and Zr solutions. *Surface and Interface Analysis*. 2005, Vol. 37, pp. 509-516.
55. **Ali Payami-Golhin1, Morteza Amrooni Hossaini, Reza Eslami-Farsani and Hamid Khorsand.** Phosphate-free Protective Nano-ceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H₂O₂ Additive. *Advanced Materials Research*. 2013/11 Vol. 829, pp 436-440.
56. **Onofre-Bustamante E, Domínguez-Crespo MA, Torres-Huerta AM, Olvera Martínez A, Genescá-Llongueras J, Rodríguez-Gómez FJ.** Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2009;13(11):1785-1799.
57. **Majdia M. R., Iman Danaeaa, Seyyed Salman Seyyed Afghahib.** Preparation and Anti-Corrosive Properties of Cerium Oxide Conversion Coatings on Steel X52. 15, 2017.
58. **M.A. Smit, J.A. Hunter, J.D.B. Sharman, G.M. Scamans, J.M. Sykes.** Effect of organic additives on the performance of titanium-based conversion coatings. *Corrosion Science* 45 (2003) 1903–1920.
59. **Piaggio, Henrique.** Obtenção de revestimento de conversão hidrofóbico à base de zircônio e ácido carboxílico sobre aço galvanizado. Tese de doutorado. PPGE3M. UFRGS. 2019
60. **POURBAIX.** Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 1974.
61. **Duarte Ribeiro, José Luis; Schwengber, Carla.** Série Monográfica Qualidade: Projeto de Experimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011.
62. **Wolynwc, S.** Técnicas Eletroquímicas de Corrosão. São Paulo: Editora da USP, 2003.
63. **Journal of The Electrochemical Society**, 165 (3) C127-C144 (2018).

64. **Josiane S. Costa., et al.** Emprego do revestimento de conversão à base de zircônio sobre aço zincado por eletrodeposição e posterior tratamento do efluente gerado por nanofiltração. INTERCORR. Buzios, RJ, 2016

65. **Daniela Bertol.** Revestimento à base de nanozircônio e tetraetoxisilano (TEOS) como alternativa aos revestimentos à base de cromatos em aço galvanizado. Congresso Internacional de Tecnologia para o meio ambiente. Bento Gonzalves, RS, 2018.